
BIBLIOTHÈQUE SCIENTIFIQUE INTERNATIONALE
A. WURTZ
LA
THÉORIE ATOMIQUE



PRESS G 21
SHELF D
Nº 24




600044623P

BIBLIOTHÈQUE

SCIENTIFIQUE INTERNATIONALE

XXVII

BIBLIOTHÈQUE SCIENTIFIQUE INTERNATIONALE

Volumes in-8° reliés en toile anglaise. — Prix : 6 fr.
Avec reliure d'amateur, tr. sup. dorée, dos et coins en veau. — 10 fr.

VOLUMES PARUS.

J. Tyndall. LES GLACIERS ET LES TRANSFORMATIONS DE L'EAU, suivis d'une étude de M. *Helmholtz* sur le même sujet, et de la réponse de M. Tyndall. Avec 8 planches tirées à part sur papier teinté et nombreuses figures dans le texte, 2° édition............... 6 fr.
W. Bagehot. LOIS SCIENTIFIQUES DU DÉVELOPPEMENT DES NATIONS, dans leurs rapports avec les principes de l'hérédité et de la sélection naturelle, 3e édition.............................. 6 fr.
J. Marey. LA MACHINE ANIMALE, locomotion terrestre et aérienne. Avec 117 figures dans le texte, 2e édition................ 6 fr.
A. Bain. L'ESPRIT ET LE CORPS considérés au point de vue de leurs relations, suivis d'études sur les *Erreurs généralement répandues au sujet de l'esprit.* Avec figures. 3° édition............... 6 fr.
Pettigrew. LA LOCOMOTION CHEZ LES ANIMAUX. Avec 130 fig... 6 fr.
Herbert Spencer. INTRODUCTION A LA SCIENCE SOCIALE, 3° édit. 6 fr.
Oscard Schmidt. DESCENDANCE ET DARWINISME. Avec fig., 3e édit. 6 fr.
H. Maudsley. LE CRIME ET LA FOLIE. 3e édition.............. 6 fr.
P.-J. Van Beneden. LES COMMENSAUX ET LES PARASITES dans le règne animal. Avec 83 figures dans le texte. 2° édit....... 6 fr.
Balfour Stewart. LA CONSERVATION DE L'ÉNERGIE, suivie d'une étude sur LA NATURE DE LA FORCE, par *P. de Saint-Robert* 2e édit. 6 fr.
Draper. LES CONFLITS DE LA SCIENCE ET DE LA RELIGION. 5° édit. 6 fr.
Léon Dumont. THÉORIE SCIENTIFIQUE DE LA SENSIBILITÉ. 2e édit. 6 fr.
Schutzenberger. LES FERMENTATIONS. Avec 28 fig. 3° édit.... 6 fr.
Whitney. LA VIE DU LANGAGE, 2° édit...................... 6 fr.
Cooke et Berkeley. LES CHAMPIGNONS. Avec 110 figures. 2e édit. 6 fr.
Bernstein. LES SENS, avec 91 figures dans le texte, 2° édition. 6 fr.
Berthelot. LA SYNTHÈSE CHIMIQUE. 2° édit.................... 6 fr.
Vogel. LA PHOTOGRAPHIE ET LA CHIMIE DE LA LUMIÈRE, avec 95 figures dans le texte et un frontispice tiré en photoglyptie, 2e édit. 6 fr.
Luys. LE CERVEAU ET SES FONCTIONS, avec figures. 3e édit. 6 fr.
W. Stanley Jevons. LA MONNAIE ET LE MÉCANISME DE L'ÉCHANGE. 2e édit. 6 fr.
Fuchs. LES VOLCANS ET LES TREMBLEMENTS DE TERRE, avec 36 figures dans le texte et une carte en couleurs. 2e édition......... 6 fr.
Général Brialmont. LA DÉFENSE DES ÉTATS ET LES CAMPS RETRANCHÉS, avec nombreuses figures et deux planches hors texte. 6 fr.
A. de Quatrefages. L'ESPÈCE HUMAINE. 4° édition........... 6 fr.
Blaserna et Helmholtz. LE SON ET LA MUSIQUE, suivis des CAUSES PHYSIOLOGIQUES DE L'HARMONIE MUSICALE, avec 50 figures dans le texte. 6 fr.
Rosenthal. LES MUSCLES ET LES NERFS. 1 vol. in-8 avec 75 figures dans le texte. 2° édition................................. 6 fr.
Brucke et **Helmholtz.** PRINCIPES SCIENTIFIQUES DES BEAUX ARTS, suivis de l'OPTIQUE ET LA PEINTURE. 1 vol. avec 39 figures dans le texte. 6 fr.
Wurtz. LA THÉORIE ATOMIQUE. 1 vol. in-8 avec une planche hors texte.. 6 fr.
Secchi. LES ÉTOILES. Essai d'astronomie sidérale, 2 vol. in-8 avec 63 figures dans le texte et 17 planches en noir et en couleurs, tirées hors texte.. 12 fr.

VOLUMES SUR LE POINT DE PARAITRE.

N. Joly. L'HOMME PRÉHISTORIQUE.
Chantre. L'AGE DU BRONZE.

LA

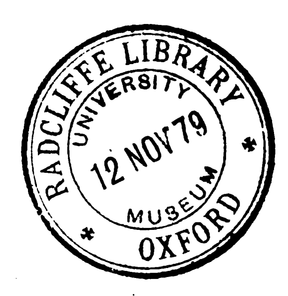
THÉORIE ATOMIQUE

PAR

AD. WURTZ

Membre de l'Institut, Doyen honoraire de la Faculté de médecine
Professeur à la Faculté des sciences de Paris.

DEUXIÈME ÉDITION

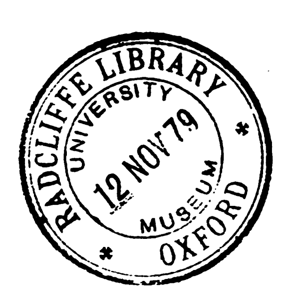


PARIS
LIBRAIRIE GERMER BAILLIÈRE ET Cie
108, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, 108
Au coin de la rue Hautefeuille.

1879

LA

THÉORIE ATOMIQUE



LIVRE PREMIER

LES ATOMES

CHAPITRE I

INTRODUCTION HISTORIQUE. — RICHTER. — DALTON

L'hypothèse des atomes, énoncée par les philosophes grecs, renouvelée dans les temps modernes par de grands penseurs, a reçu une forme précise au commencement de ce siècle. John Dalton l'a appliquée le premier à l'interprétation des lois qui président aux combinaisons chimiques et qui avaient été reconnues par Richter et par lui-même. Fortifiée par de grandes découvertes, celles de Gay-Lussac, de Mitscherlich, de Dulong et Petit, l'hypothèse a pris un corps, en reliant entre eux des faits nombreux et divers, d'ordre chimique et d'ordre physique : elle est à la base des idées modernes sur la constitution de la matière.

Comme toutes les idées justes, elle a grandi avec le temps et rien jusqu'ici n'a arrêté son essor ; comme toutes les idées fécondes, elle a été un instrument de progrès, même entre les mains de ses détracteurs. Ces derniers se font rares aujourd'hui, et la conception dont il s'agit tient ferme, semble-t-il,

contre l'opposition routinière des uns et contre les attaques subtiles des autres. On se propose de l'exposer ici, dans son évolution historique et dans sa forme actuelle. Cet exposé fera ressortir l'influence qu'elle a exercée sur la marche de la science, depuis le commencement de ce siècle.

Dalton a fait revivre l'hypothèse des atomes pour expliquer ce fait, que dans les combinaisons chimiques les éléments s'unissent en proportions fixes et, dans certains cas, en proportions multiples. Il a admis que ces proportions représentent les poids relatifs des dernières particules des corps, particules qui se rapprochent et se groupent par le fait de la combinaison. De là, découle la considération des poids atomiques et l'idée de représenter la composition des corps par des symboles, lesquels, en indiquant la nature et le nombre de ces particules, représentent en même temps les proportions des éléments qui entrent en combinaison. Il y a là deux choses qu'il ne faut pas confondre, des faits et une hypothèse. Nous retiendrons l'hypothèse aussi longtemps qu'elle permettra d'interpréter fidèlement les faits; de les grouper, de les relier entre eux et d'en prévoir de nouveaux, aussi longtemps, en un mot, qu'elle se montrera féconde. Une hypothèse ainsi faite s'élève au rang d'une théorie. Nous essayerons de montrer qu'il en est ainsi pour la conception de Dalton, en exposant ses origines, ses progrès, ses conséquences.

I

Les corps simples se combinent les uns avec les autres en proportions définies. C'est là une des vérités les mieux établies de la philosophie naturelle. Elle comprend les deux faits suivants. Premièrement, les rapports pondéraux suivant lesquels les corps se combinent sont fixes, pour chaque combinaison; en second lieu, les nombres qui expriment ces rapports sont proportionnels entre eux pour les combinaisons les plus diverses. Il importe d'établir le sens précis de ces propositions.

Deux corps simples s'unissent l'un à l'autre pour former une combinaison donnée. Tant que celle-ci existe et quelles que soient les quantités qui aient réagi, le rapport pondéral entre ses deux éléments demeurera absolument constant; les plus petites particules, comme la masse tout entière, renfermeront de ces éléments des poids rigoureusement proportion-

nels, et aucune circonstance physique de pression, de température, n'est capable de modifier ces rapports de poids. Cela est vrai pour toutes sortes de combinaisons, les plus simples comme les plus compliquées. Cette fixité des rapports suivant lesquels les corps se combinent a été reconnue et admise comme une vérité, il y a plus d'un siècle, par quelques chimistes éminents, par tous à partir de 1806. Bergman en avait le sentiment, sinon la conviction raisonnée : en effet, les nombreuses analyses quantitatives qu'on lui doit eussent été sans objet et sans utilité, s'il avait pu supposer que les combinaisons analysées étaient formées en proportions quelconques. Lavoisier énonça de la manière la plus formelle le fait de la constance des rapports suivant lesquels les corps se combinent. Dans chaque oxyde, dans chaque acide, disait-il, le rapport de l'oxygène au métal est fixe et il importe de déterminer exactement ce rapport, pour chaque composé oxygéné. Il admet, en outre, que la différence qui existe entre les acides du soufre et entre les composés oxygénés de l'azote, tient à la faculté que possèdent ces corps simples de s'unir à l'oxygène en plusieurs proportions, de telle sorte que chaque degré d'oxydation corresponde à un rapport déterminé et constant entre les poids des deux éléments. La loi de fixité a donc été expressément admise et clairement énoncée par Lavoisier ; en faisant un pas de plus il découvrait la loi des proportions multiples. Mais ce pas décisif il ne l'a pas fait. Et même, en ce qui concerne la fixité des proportions chimiques, s'il était convaincu lui-même du fait, il n'a pas réussi à faire partager cette conviction par tous les esprits. Au mois de juillet 1799, son élève Berthollet lisait à l'Institut d'Égypte, qui siégeait au Caire, un mémoire intitulé « Recherches sur les lois de l'Affinité ». Il y énonçait pour la première fois, ces idées profondes concernant l'influence que peuvent exercer sur l'affinité et sur la marche des décompositions chimiques les conditions physiques des corps, leur cohésion, leur solubilité, leur insolubilité, leur volatilité. Sans nier le fait de la fixité de la composition de certaines combinaisons, il attribuait ce fait à l'influence fortuite de ces conditions physiques, dans certains cas déterminés, refusant de lui attribuer le caractère d'une loi générale.

Oui, disait-il, dans le sulfate de baryte, le rapport entre l'acide sulfurique et la baryte est constant, mais ne l'est que parce que l'acide et la base doivent s'unir dans cette juste et fixe

proportion pour que le sel formé soit absolument insoluble. Ainsi, dans ce cas, comme dans beaucoup d'autres, la constance de la composition est sous la dépendance d'une propriété physique, savoir, la cohésion, l'insolubilite du sulfate de baryte. Mais la règle est celle-ci : les combinaisons chimiques s'effectuent dans des proportions qui peuvent varier entre certaines limites.

Un sel est-il formé par un acide soluble et une base peu soluble ou insoluble, ce sel pourra se séparer sous forme insoluble, et avec une composition fixe, lorsque la proportion de base sera justement suffisante pour déterminer la précipitation du sel offrant cette composition ; mais que la proportion de base vienne à augmenter, la précipitation du sel aura encore lieu, seulement sa composition ne sera plus la même, car il renfermera des quantités croissantes de base, pour la même quantité d'acide.

Un métal, tel que le mercure, se dissout-il dans l'acide nitrique, il s'unira, pour s'oxyder, à des quantités d'oxygène variables entre un maximum et un minimum. Il n'est donc pas possible de soutenir, comme l'avait fait Lavoisier, que lorsqu'il se forme un sel par la réaction d'un acide sur un métal, il existe un rapport constant entre la quantité de métal et la quantité d'oxygène que celui-ci prend à l'acide pour s'oxyder.

Ces propositions, soutenues par Berthollet, ont été combattues et victorieusement réfutées par S. L. Proust. Ayant remarqué en 1799, que lorsqu'on dissout le carbonate de cuivre naturel dans un acide et qu'on précipite ensuite la solution par un carbonate alcalin, on obtient une quantité de carbonate de cuivre égale à celle du carbonate naturel qui avait été dissous, Proust a tiré de ce fait la conclusion que la composition du carbonate de cuivre est fixe et exactement la même, soit que le sel ait pris naissance dans les profondeurs de la terre, soit qu'on l'ait formé artificiellement par les procédés de la chimie. Ses recherches ultérieures lui ont permis de généraliser cette conclusion, et parmi ces recherches il faut citer principalement celles qui sont relatives à la composition des deux oxydes d'étain, des sulfures de fer, du sulfure d'antimoine. Dans tous ces composés, le rapport en poids entre les deux éléments est constant, et si deux corps simples sont capables de former plusieurs composés, en se combinant entre eux en diverses proportions, comme l'étain avec l'oxygène, le fer avec le soufre,

on constate que dans chaque degré de combinaison le rapport dont il s'agit demeure invariable.

Proust opposa ces faits qu'il avait découverts à ceux sur lesquels s'appuyait Berthollet et montra que ces derniers admettaient une interprétation différente. Ces dissolutions métalliques dans lesquelles le métal se trouve combiné à des quantités variables d'oxygène; ces sels qui se précipitent et qui renferment des quantités variables de bases; ces oxydes d'étain ou de plomb obtenus par la calcination des métaux à l'air et qui ont fixé des quantités variables d'oxygène, tous ces corps ne renferment pas ou ne constituent pas des composés chimiques déterminés : ce sont des mélanges, en proportions diverses, de plusieurs composés dont chacun possède une composition fixe. Et la fixité de composition apparaît à Proust comme un attribut essentiel des combinaisons, comme une grande loi de la nature. C'est le « pondus naturæ » que Stahl avait justement reconnu.

Cette discussion, une des plus mémorables dont la science ait gardé le souvenir, se prolongea de 1799 à 1806, et fut soutenue de part et d'autre avec une puissance de raisonnement, un sentiment de respect pour la vérité et pour les convenances qui n'ont jamais été surpassés. Berthollet développa principalement ses vues dans son célèbre ouvrage intitulé : « Essai d'une Statique chimique », qui parut en 1803. L'idée dominante développée dans ce livre, savoir que l'affinité chimique et l'attraction astronomique sont des manifestations différentes d'une seule et même propriété de la matière, idée si profonde, a conduit l'auteur à faire intervenir dans les réactions chimiques, non-seulement l'énergie des affinités, mais encore l'influence des masses.

Dans un très-grand nombre de réactions cette influence gouverne, en effet, la marche des décompositions ou des combinaisons; elle augmente ou elle diminue la proportion des composés qui prennent naissance ou qui succombent dans une réaction, mais ce qu'elle ne gouverne pas, ce sont les proportions suivant lesquelles les éléments sont unis dans ces composés. Sur ce dernier point Berthollet avait émis l'opinion contraire; d'après lui, les masses exercent une influence sur les rapports suivant lesquels deux corps s'unissent, pour former un composé, alors qu'aucune condition physique n'intervient pour déterminer la séparation d'un composé à proportions

fixes. Ainsi, lorsqu'un acide agit sur une base de façon à donner naissance à un sel soluble, il est vrai que le point de neutralité correspond à des proportions fixes d'acide et de base combinées; mais qu'un excès de l'un ou de l'autre de ces éléments soit ajouté, il entrera de même en combinaison et cela en proportions variables, jusqu'au moment où une propriété physique, la cohésion par exemple, déterminera la séparation d'un composé à proportions fixes. Dans un grand nombre de combinaisons chimiques on observe donc cette fixité dans les proportions des éléments, mais ce sont là des cas particuliers, qu'on aurait tort, d'après Berthollet, de vouloir ériger en loi générale.

Proust soutenait, au contraire, la généralité de cette loi. S'il est impossible, disait-il, de composer une once d'acide nitrique, un oxyde, un sulfure, une goutte d'eau, d'après d'autres proportions que celles que la nature a assignées, de toute éternité, à ces composés, il faut reconnaître qu'il existe pour les composés chimiques une sorte de « balance » qui est soumise aux ordonnances immuables de la nature et qui, même dans nos laboratoires, détermine les rapports des éléments dans ces composés. Ces derniers sont de plusieurs ordres. Les plus simples sont généralement formés de deux éléments, tout au plus de trois, très-rarement de quatre. Mais ces composés d'ordre simple peuvent s'unir entre eux pour former des combinaisons plus complexes; dans d'autres cas, ils ne font que se mêler. Dans ces mélanges, la proportion des éléments est naturellement sujette à des variations; au contraire, dans toutes les combinaisons chimiques proprement dites, elle est fixe.

L'opinion de Proust était fondée : elle a prévalu, malgré l'opposition de son puissant contradicteur, et l'on ne saurait trop admirer l'énergie persévérante et la clairvoyance que le chimiste d'Angers a déployées dans cette lutte, où il prenait corps à corps chacun des arguments de Berthollet, et opposait aux faits que ce dernier avait rassemblés et groupés à l'appui de sa thèse, de nouveaux faits et de nouvelles analyses qu'il exécutait lui-même, et qui, il faut bien le reconnaître, n'étaient pas toujours des modèles d'exactitude. Mais la lumière supérieure d'un esprit juste et élevé le guidait dans la discussion des résultats, et suppléait à l'insuffisance des méthodes de ce temps-là.

Cette grande vérité de la fixité des proportions chimiques a

donc été conquise définitivement à partir de 1806. Mais les discussions entre Berthollet et Proust qui ont agité les esprits, dans les premières années de ce siècle, n'en donneraient qu'une idée incomplète; car elles n'avaient trait qu'à la composition de chaque combinaison prise individuellement. Le sulfure d'antimoine offre-t-il une composition constante? En est-il de même des sulfures de fer, des oxydes d'étain et de cobalt? Oui, disait Proust; non, disait Berthollet. La question est définitivement tranchée aujourd'hui dans le sens de l'affirmative; mais il faut dire que Proust et Berthollet ne l'avaient abordée que par un de ses côtés : il y en a un autre. Il est vrai que ce sulfure d'antimoine, ces sulfures de fer, et tous les sulfures, en général, présentent chacun une composition fixe; il est vrai, d'un autre côté, que dans chaque oxyde métallique le métal et l'oxygène sont unis suivant des rapports invariables; mais ce n'est pas tout. L'analyse démontre de plus que les quantités des différents métaux qui s'unissent à un même poids de soufre, présentent entre elles les mêmes rapports que les quantités des mêmes métaux qui s'unissent à un même poids d'oxygène. Indépendamment du fait de la fixité, il y a donc un autre fait, celui de la proportionnalité des quantités ou des poids des corps qui entrent en combinaison. Et il ne s'agit pas là d'un cas isolé, il s'agit de tout un ordre de faits semblables, en un mot d'une loi.

Nous venons d'énoncer cette loi de proportionnalité, en prenant pour exemples les combinaisons mêmes dont l'analyse a servi à Proust à établir le fait de la fixité. On peut donner à cet énoncé une autre forme plus générale et plus saisissante.

A est un certain poids d'un corps simple.

B est un certain poids d'un autre corps simple exactement suffisant pour former avec A la combinaison A B. Le rapport $\frac{A}{B}$ est fixe.

C est un certain poids d'un troisième corps simple exactement suffisant pour former avec A la combinaison AC. Le rapport $\frac{A}{C}$ est fixe.

D est un certain poids d'un quatrième corps simple exactement suffisant pour former avec A la combinaison A D

Le rapport $\frac{A}{D}$ est fixe.

C'est la loi de Proust.

Prenons maintenant le second corps B et formons des combinaisons de ce corps avec le troisième C et le quatrième D. L'expérience démontre que les quantités C et D qui se combinent à A se combinent aussi à B ; en un mot, que les poids des corps B, C, D, qui forment des composés définis avec A entrent aussi dans les composés définis que ces derniers corps forment entre eux. Par le fait de l'existence de composés AB, AC, AD, nous pouvons conclure à l'existence des composés BC, BD, CD, dans lesquels les quantités A, B, C, D sont des constantes. En d'autres termes, entre tous les corps composés, formés par l'union de deux éléments, il existe une relation de composition telle qu'il suffit de déterminer les proportions suivant lesquelles les éléments les plus divers s'unissent à l'un d'entre eux, pour avoir déterminé du même coup les proportions suivant lesquelles les premiers s'unissent entre eux.

C'est la loi de proportionnalité découverte par Richter, qui vivait à Berlin à la fin du siècle dernier.

Pendant longtemps, un autre chimiste allemand, C. F. Wenzel avait été considéré comme l'auteur de cette grande découverte. Berzelius la lui avait attribuée [1]. M. Dumas la revendique pour lui [2], et tous les traités de chimie depuis 50 ans le citent comme

1. Voici en quels termes Berzelius revendiquait pour Wenzel la découverte de la proportionnalité des quantités d'acides et de bases qui se saturent réciproquement. « Il exposa le résultat de ces expériences dans un mémoire intitulé : *Lehre von den Verwandschaften* ou *Théorie des affinités*, publié à Dresde, en 1777, et prouva par des analyses singulièrement exactes que ce phénomène (la conservation de la neutralité après la décomposition mutuelle de deux sels neutres), était dû à la circonstance que les rapports relatifs entre les quantités d'alcalis et de terres qui saturent une quantité donnée du même acide, sont les mêmes pour tous les acides; en sorte que si l'on décompose, par exemple, du nitrate calcique par du sulfate potassique, le nitrate potassique et le sulfate calcique qui en résultent conservent leur neutralité parce que la quantité de potasse qui sature un poids donné d'acide nitrique est à la quantité de chaux qui sature la même quantité d'acide nitrique comme la potasse est à la chaux qui neutralise une portion donnée d'acide sulfurique (Traité de Chimie; éd. française de 1831, T. IV, p. 524).

2. Philosophie chimique, p. 200 et suivantes. L'erreur concernant la part attribuée à Wenzel dans la découverte de la loi de proportionnalité a été redressée par divers savants, d'abord par M. Hess (Journal für praktische Chemie, T. XXIV, p. 420, puis par Schweigger dans l'écrit intitulé « Ueber stöchiometrische Reihen im Sinne Richter's. Halle, 1853; enfin par M. R. A. Smith. (Memoir of J. Dalton and History of the atomic theory up to his time. London, 1856.)

le précurseur de Richter. Il était plutôt l'émule des Bergman et des Kirwan. Les analyses de sels neutres qu'il a publiées étaient exactes, mais il n'a mentionné nulle part le fait de la permanence de la neutralité, après la double décomposition de deux sels neutres : il admettait, au contraire, que dans le phénomène dont il s'agit, la quantité de deux sels neutres qui entrent en réaction étant calculée d'après leur composition connue, il pouvait rester, après la décomposition, un certain excès d'un des éléments. Cette opinion est contraire aux faits, et devait nécessairement éloigner son auteur de la découverte de la loi de proportionnalité. Cette loi a été énoncée quelques années plus tard par un chimiste beaucoup moins exercé que Wenzel, obscur et diffus dans ses productions, mais doué d'une singulière pénétration et d'une rare persévérance.

II

J. D. Richter était préoccupé de l'idée d'appliquer les mathématiques à la chimie, et en particulier de découvrir des relations numériques entre les quantités des corps qui se combinent. Ses efforts, dans cette direction, n'ont pas été également heureux ; car, s'il a reconnu et énoncé le premier la loi de proportionnalité entre les quantités de bases qui s'unissent au même poids d'acide et entre les quantités d'acides qui s'unissent au même poids de base, fait important et exact, il a cherché à démontrer, d'un autre côté, que ces quantités formaient des séries numériques dont les termes augmentent suivant des relations simples, ce qui est erroné [1]. Mais nous

1. Richter a cherché à démontrer que les quantités de bases qui saturent un même poids d'acide représentent les termes d'une progression arithmétique et que les quantités d'acides qui se combinent à un même poids de bases forment des termes d'une progression géométrique. Ainsi, pour prendre des exemples, il trouve que 1000 parties d'acide chlorhydrique sont saturées par 734 p. d'alumine, par 858 p. de magnésie, par 1107 p. de chaux et par 3099 de baryte. Ces nombres forment les termes d'une série a, $a + b$, $a + 3\,b$, $a + 19\,b$, dans laquelle $a = 734$ et $b = 124,5$. Ayant déterminé plus tard la capacité de saturation de la strontiane pour l'acide chlorhydrique, il trouve que cette base occupe dans la série précédente la place $a + 11\,b$, résultat qu'il a corrigé bientôt, assignant maintenant à la strontiane la place $a + 9\,b$.

Une relation différente mais très-simple existe, d'après lui, entre les

n'avons pas à insister sur ce dernier point. Relevons, dans l'œuvre de Richter, les idées justes et les découvertes fondamentales qui recommandent d'autant plus son nom à l'attention reconnaissante de la postérité qu'il est demeuré méconnu et presque ignoré de son temps.

Le point de départ des recherches de Richter est le fait, connu de son temps, de la permanence de la neutralité dans la double décomposition de deux sels neutres. Il s'agit d'expliquer ce fait, et cette explication Richter la trouve et l'exprime clairement. Dans le premier volume, paru en 1792, de ses Éléments de Stœchyométrie [1], il s'exprime ainsi : Soient A et B les poids ou *masses* de deux combinaisons (sels) neutres qui se décomposent exactement, les nouveaux corps demeurant neutres; soient a la masse d'un élément dans A et b celle d'un élément dans B ; les masses des deux éléments en A seront $a + A - a$ et en B ils seront $b + B - b$. Avant la décomposition

quantités d'acides qui saturent un même poids de base. Ainsi les quantités d'acide fluorique 696,4 (fluorhydrique), muriatique 1160,0 sulfurique 1630,0 et nitrique 2290,4 qui saturent 1000 de magnésie forment le premier, le troisième, le quatrième et le cinquième terme d'une progression géométrique, c, cd, cd^3, cd^5, cd^7, dont le premier terme c est $=$ 696,4 et la raison $d = 1,1854$. De même, les quantités d'acide carbonique, sébacique, oxalique, formique, succinique, acétique, citrique, tartarique nécessaires pour neutraliser une même base croissent selon une progression géométrique a, ab, ab^2, ab^3.... Les acides métalliques, au contraire, sont soumis à une autre loi : les quantités d'acides tungstique, chromique, arsénique, molybdique, qui saturent un même poids de base forment les termes d'une progression arithmétique.

Tout cela reposait sur des données inexactes, et quelques-unes de ces erreurs n'ont pas échappé, sans doute, à l'attention des contemporains de Richter et ont contribué à discréditer ses travaux. Lui-même a été plus d'une fois dans le cas de corriger ces derniers; mais s'il revenait sur quelques détails, il n'en maintenait pas moins les lois numériques énoncées plus haut : les nouveaux chiffres s'y pliaient toujours. Ainsi, en 1797, la soude change de place, dans la série des bases neutralisant un même poids d'acide sulfurique. Richter trouve maintenant que 1000 p. de cet acide sont saturées par 672, 1 d'alcali volatil (au lieu de 638 p.), par 858, 6 de soude (au lieu de 1218 p.) et par 1604,6 de potasse (au lieu de 1606). Ces nombres croissent comme les termes a, $a + b$, $a + 5\,b$, tandis que les nombres primitivement admis formaient les termes d'une série a, $a + 3\,b$, $a + 5\,b$.

Ce sont là de grandes imperfections dans l'œuvre de Richter, mais, si l'on doit les regretter pour sa mémoire, il ne faut pas qu'elles fassent oublier les grandes vérités qu'il a eu la gloire de découvrir.

1. Anfangsgründe der Stöchyometrie oder Messkunst Chemischer Elemente.

les rapports des masses (poids) dans les combinaisons neutres A et B seront

$\frac{a}{A - a}$ et $\frac{b}{B - b}$[1]. Après la décomposition les masses des éléments dans les nouveaux produits seront $a + B - b$ et $b + A - a$ et les rapports de ces masses seront :

$$\frac{a}{B - b} \text{ et } \frac{b}{A - a}$$

Si donc on connaît le rapport des masses (des éléments) dans les combinaisons primitives, on connaît aussi ce même rapport dans les nouvelles combinaisons.

Richter désigne sous le nom de *séries de masses* les quantités d'éléments analogues (acides ou bases) qui se combinent avec un même poids d'un autre élément, et il établit de telles séries dès 1793. Dans la suite de l'ouvrage que nous venons de citer il énonce clairement cette proposition : que les différentes quantités de bases qui forment des sels neutres avec 1000 parties d'acide muriatique anhydre, forment aussi des sels neutres avec un même poids (1394 parties) d'acide vitriolique anhydre. Il en résulte, selon la formule donnée plus haut, que si l'on prend un poids A d'un muriate (chlorure) renfermant 1000 p. d'acide et un poids A — 1000 de base, et un poids B d'un sulfate renfermant 1394 d'acide sulfurique et B — 1394 d'une seconde base, cette quantité de la dernière base neutralisera aussi exactement 1000 p. d'acide muriatique, tandis que la quantité A — 1000 de la première base suffira pour neutraliser exactement 1394 p. d'acide sulfurique.

Si donc on mêle les deux sels primitifs, le muriate et le sulfate neutres, il résultera de leur double décomposition un nouveau muriate et un nouveau sulfate également neutres. C'est ainsi que Richter explique le fait de la permanence de la neutralité, lorsque deux sels neutres échangent leurs bases et leurs acides. Il a donné à cette époque (1793) et dans le même ouvrage les premières « séries des masses » pour les bases alcalines et terreuses, c'est-à-dire les quantités équivalentes

1. L'auteur écrivait $\frac{A - a}{a}$ et $\frac{B - b}{b}$. Nous avons renversé ces fractions.

de bases saturant un même poids (1000 p.) d'acides sulfurique, chlorhydrique, nitrique.

Voici ces séries :

	Acide sulfurique.	Acide muriatique.	Acide nitrique.
Potasse	1606	2239	1143
Soude	1218	1699	867
Alcali volatil	638	889	453
Baryte	2224	3099	1581
Chaux	796	1107	565
Magnésie	616	858	438
Alumine	526	734	374

Ces nombres sont loin d'être corrects, mais la loi de proportionnalité à laquelle Richter a justement attaché son nom s'en dégage pourtant. Il les a complétés et corrigés plus tard. Ayant déterminé les quantités de chaux et de potasse qui neutralisent 1000 p. d'acide fluorique (fluorhydrique) il établit que ces quantités sont, à très-peu de chose près, proportionnelles à celles qui neutralisent 1000 parties d'acide muriatique. A cette occasion il affirme que « les masses d'alcalis ou de terres alca« lines, quand elles maintiennent la neutralité avec une même « masse d'un quelconque des trois autres acides volatils [1], con« servent toujours les mêmes rapports entre elles. » La pensée est juste, bien que la forme ne soit pas heureuse. Richter trouve rarement l'expression propre. Voici en quels termes il cherche à généraliser la loi qu'il a découverte. Il appelle *élément déterminant* la substance (l'acide par exemple) qui entre en combinaison avec une série de substances analogues (de bases) qu'il nomme *éléments déterminés*.

Soit P la masse d'un élément déterminant, les masses de « ses » éléments déterminés étant a, b, c, d, e, etc. ; soit Q la masse d'un autre élément déterminant, α, β, γ, δ, ε, etc., étant les masses de « ses » éléments déterminés, de telle façon cependant que a et α, b et β, c et γ, d et δ, e et ε, représentent les mêmes éléments et que, d'autre part, $P + a$ et $Q + \beta$, $P + b$ et $Q + \gamma$, $P + c$ et $Q + \alpha$, etc., se décomposent par double affinité de telle sorte que les nouveaux produits demeurent neutres, on observera que les masses a, b, c, d, e ont entre elles les mêmes rapports que les masses α, β, γ, δ, ε, etc. Voilà la découverte de Richter telle qu'il l'a exposée lui-même

1. Sulfurique, muriatique, nitrique.

en 1795 dans le quatrième fascicule de ses « Mittheilungen über die neueren Gegenstände der Chemie. »

Ce n'est pas tout. On doit à sa pénétration une autre découverte importante qui est en rapport avec celle que nous venons de mentionner.

Il s'agit ici des sels métalliques proprement dits. Lorsque deux de ces sels se décomposent par double affinité, c'est-à-dire lorsqu'ils échangent leurs bases et leurs acides, le métal de l'un rencontre dans l'autre justement la quantité d'oxygène nécessaire pour le maintenir en dissolution dans l'acide; en d'autres termes les quantités de divers métaux nécessaires pour former des sels neutres, en se dissolvant dans un même poids d'acide, absorbent la même quantité d'oxygène. Dans le langage de Lavoisier cette proposition, très-exacte d'ailleurs, a pris une forme plus claire, lorsqu'on a dit, plus tard, que les quantités différentes d'oxydes qui se combinent avec un même poids d'acide renferment la même quantité d'oxygène. Et Richter est allé très-loin dans cet ordre d'idées. Il admet que les rapports selon lesquels l'oxygène se combine avec d'autres corps, particulièrement avec les métaux, sont parfaitement définis, et que la quantité d'oxygène qu'un métal fixe en se dissolvant dans un acide, n'est pas toujours la même que celle qu'il absorbe lorsqu'on le chauffe à l'air. Il est conduit ainsi à distinguer divers degrés d'oxydation, notamment pour le fer et pour le mercure. Ce dernier forme deux oxydes capables d'engendrer des sels. Chacun de ces oxydes offre une composition parfaitement fixe, et passe avec cette composition d'un sel dans un autre, par voie de double échange. Ces recherches datent de la fin du siècle dernier, et il semble que l'influence de Lavoisier se soit fait sentir dans la manière dont elles ont été conçues et exprimées, et cela à l'insu de l'auteur et en dépit de l'opposition qu'il professait pour les doctrines du réformateur. Cette opposition même semble avoir contribué à discréditer les travaux de Richter : son heure n'était pas venue; l'intérêt était ailleurs, et en Allemagne, comme en France et en Angleterre, les esprits étaient entraînés par le courant des idées nouvelles.

On a quelque peine à mettre d'accord le sens et même l'énoncé des grandes découvertes de Richter avec les théories phlogistiques qu'il défendait et qui semblaient le diriger. On comprend, à la rigueur, qu'il pût envisager les acides comme

des corps non décomposables : il ne considérait que leurs rapports pondéraux, qui sont indépendants de leur constitution. Mais comment concilier ses opinions sur la nature des oxydes, sur la fixité de leur composition, sur l'égalité des poids d'oxygène que prennent les métaux en se dissolvant dans des quantités équivalentes d'acide, comment concilier ces notions justes et simples avec la conception erronée du phlogistique? Il faut dire que Richter avait accommodé tout cela. Pour lui les chaux métalliques ou oxydes étaient formées par la combinaison des métaux avec de l'oxygène, combinaison donnant lieu à la perte de phlogistique impondérable. A la bonne heure, voilà une théorie du phlogistique singulièrement amendée! Mettez chaleur au lieu de phlogistique et vous direz vrai. Nous pouvons donc absoudre Richter de ce chef-là, mais ses contemporains étaient plus sévères, et lui-même avoue en 1799 avoir été mis au ban de la saine raison et du bon sens, par les partisans des doctrines antiphlogistiques.

L'auteur profond, mais embarrassé, de la grande découverte dont il s'agit, la proportionnalité qui existe entre les poids des éléments dans les combinaisons chimiques, a trouvé, fort heureusement, un commentateur clairvoyant et ingénieux. G. E. Fischer a donné en 1802 une traduction en allemand des recherches de Berthollet sur l'affinité, et s'est appliqué, dans cet écrit, à exposer et à simplifier les déductions que Richter avait tirées du fait du maintien de la neutralité après la décomposition de deux sels neutres. Il a réussi dans cette tâche et la simplification qu'il a apportée à l'énoncé de la loi de proportionnalité consiste en ceci : Richter avait donné pour chaque acide et pour chaque base une série de neutralisation ; il avait déterminé les quantités de bases qui saturent 1000 p. d'acide sulfurique, 1000 p. d'acide nitrique, 1000 p. d'acide chlorhydrique ; il avait indiqué d'un autre côté les quantités d'acides nécessaires pour saturer 1000 p. de chaque base. Tout en reconnaissant que les quantités d'acides et les quantités de bases composant ces séries sont proportionnelles, il avait inutilement multiplié le nombre de ces dernières. Fischer a reconnu qu'on pouvait les condenser en une seule, en rapportant les quantités d'acides et de bases qu'elles renferment à une seule unité, 1000 p. d'acide sulfurique. De fait, il a donné la première table d'équivalents chimiques et la voici :

Bases.		Acides.	
Alumine	525	Acide fluorique	427
Magnésie	615	— carbonique	577
Ammonium	672	— sébacique	706
Chaux	793	— muriatique	712
Soude	859	— oxalique	755
Strontiane	1329	— phosphorique	979
Potasse	1605	— formique	988
Baryte	2222	— sulfurique	1000
		— succinique	1209
		— nitrique	1405
		— acétique	1480
		— citrique	1583
		— tartareux	1694

Les nombres inscrits dans ces deux colonnes représentent, en effet, des quantités équivalentes de bases et d'acides. Pour neutraliser une base quelconque de la première série par un acide quelconque de la seconde, il faut prendre de cette base et de cet acide des quantités indiquées par les nombres placés en regard du nom. Ces nombres expriment les rapports de neutralité entre les bases et les acides, et le tableau qui les renferme résume, sous une forme saisissante et commode, la composition d'un grand nombre de sels neutres.

Le tableau qui précède fait partie d'une note de Fischer qui a été insérée dans la statique chimique de Berthollet [1]. C'est par son traducteur que ce dernier chimiste a été initié aux recherches de Richter. Il avait traité le même sujet dans le chapitre de la Statique intitulé « de l'acidité et de l'alcalinité » et il avait mentionné l'opinion de Guyton de Morveau, concernant le parti que l'on pouvait tirer du maintien de la neutralité, après la décomposition de certains sels neutres, pour calculer d'avance ou pour contrôler la composition des sels formés. Mais l'un et l'autre chimiste reconnaissent que Richter les avaient devancés dans cette voie. Voici comment s'exprime Berthollet à ce sujet. « Les observations précédentes me paraissent con- « duire nécessairement à cette conséquence que je n'ai fait « qu'indiquer dans mes recherches sur les lois de l'affinité, « mais que Richter a établie positivement, savoir que les diffé- « rents acides suivent des proportions correspondantes avec « les différentes bases alcalines pour parvenir à un état neutre

1. T. I, p. 134, 1802.

« de combinaison : cette considération peut être d'une grande « utilité pour vérifier les expériences qui sont faites sur les « proportions des éléments des sels et même pour déterminer « celles sur lesquelles l'expérience n'a pas encore prononcé « et pour établir la méthode la plus sûre et la plus facile pour « remplir cet objet si important pour la chimie. »

Ainsi Berthollet admettait la loi de proportionnalité découverte par Richter, bien qu'il eût révoqué en doute la fixité de certaines combinaisons chimiques. Il est vrai que les sels neutres, précipités à l'état insoluble, ou séparés à l'état de cristaux de leurs solutions, se trouvent dans des conditions physiques compatibles, selon lui, avec une composition fixe.

Ainsi que nous l'avons fait remarquer plus haut, on doit à Richter une autre découverte importante. Il a reconnu que les quantités de divers métaux qui se dissolvent dans un même poids d'acides se combinent aussi avec le même poids d'oxygène. Cette découverte a passé inaperçue et Gay-Lussac l'a faite de nouveau en 1808. Il en a été de même de ce fait, que Richter avait établi : savoir, que certains métaux comme le fer et le mercure peuvent se combiner en plusieurs proportions avec l'oxygène de manière à former deux degrés d'oxydation. Proust a découvert ce fait une seconde fois et l'a fortement accentué dans sa discussion contre Berthollet, mais sans reconnaître que les quantités d'oxygène que renferment les différents oxydes d'un même métal augmentent dans un rapport très-simple [1].

Nous dirons donc, que dès la fin du siècle dernier et au commencement du nôtre, un certain nombre de faits exacts, concernant la composition des sels et en général des combinaisons chimiques avaient été découverts, mais que ces découvertes étaient isolées les unes des autres et comme éparses dans la science. Leur haute signification avait échappé aux chimistes, et le lien théorique qui les unit était encore profondément caché. Il était réservé à un savant anglais de les compléter par une découverte de premier ordre et de les coordonner par une hypothèse simple et féconde.

1. Proust admettait que 100 p. de cuivre se combinent avec 17 2/3 à 18 p. d'oxygène pour former le premier oxyde ou semi-oxyde de cuivre et avec 25 p. d'oxygène pour former le second oxyde, c'est-à-dire l'oxyde noir. Les chiffres exacts sont 12. 6 et 25.2. Si l'analyse des deux oxydes eût été plus correcte, Proust aurait pu reconnaître la loi des proportions multiples.

III

John Dalton, alors professeur à Manchester, était occupé en 1802 de recherches concernant l'action de l'air sur le bioxyde d'azote, en présence de l'eau. Il avait remarqué que l'oxygène contenu dans 100 volumes d'air s'unissait soit à 36, soit à 72 volumes de bioxyde d'azote, suivant les conditions de l'expérience et qu'il restait, au-dessus de l'eau, du gaz azote pur. Il en a conclu que cette combinaison s'effectue entre l'oxygène et une certaine quantité de bioxyde d'azote ou le double de cette quantité, mais non entre des quantités intermédiaires, de l'acide nitrique prenant naissance dans le premier cas, de l'acide nitreux dans le second. Dans cette observation on voit poindre en germe la loi des proportions multiples, bien qu'elle ne soit pas encore énoncée dans le mémoire dont il s'agit [1]. Elle a été énoncée en même temps que l'hypothèse atomique, qui en donne l'explication théorique, dans une communication que Dalton a faite à son compatriote Thomson, en août 1804. Il étudiait alors la composition du gaz des marais et reconnut que pour la même quantité de carbone, ce gaz contient une quantité d'hydrogène exactement double de celle qui est contenue dans l'hydrogène bicarboné. D'après une autre indication de Thomson [2], Dalton a tiré les fondements de sa théorie de ses recherches sur la composition des combinaisons d'oxygène et d'azote, et, de fait, l'observation rappelée plus haut sur l'absorption de l'oxygène par le bioxyde d'azote lui avait fourni un premier aperçu sur la composition de ces combinaisons. En tout cas, il est difficile de bien préciser sinon la date des découvertes de Dalton, du moins l'ordre raisonné et l'évolution successive de ses idées, et de séparer dans leurs origines la découverte de la loi des proportions multiples et la conception de l'hypothèse atomique.

Le fait est que, dans un mémoire sur l'absorption des gaz par l'eau, lu en octobre 1803, devant la société littéraire et philosophique de Manchester, Dalton attribuait, chose inexacte d'ailleurs, l'inégale solubilité des divers gaz à cette circons-

1. Memoirs of the Literary and Philosophical Society of Manchester, t. V, p. 535.

2. History of Chemistry, t. II, p. 289; London, 1831.

tance que leurs dernières particules ne sont pas également pesantes, et que les atomes élémentaires qui les constituent y entrent en nombres inégaux.

Dans cet écrit, il annonce s'être occupé depuis quelque temps du soin de déterminer les poids relatifs des dernières particules des corps, chose nouvelle, selon lui, et importante. Et sans insister sur le développement de ces idées, il joint à son mémoire la première table des poids atomiques. La voici :

Hydrogène	1	Eau	6.5
Oxygène	5.5	Ammoniaque	5.2
Azote	4.2	Protoxyde d'azote	13.7
Phosphore	7.2	Bioxyde d'azote	9.3
Soufre	14.4	Acide nitrique	15.2
Carbone	4.3	Hydrogène phosphoré	8.2
		Hydrogène sulfuré	15.4
		Acide sulfureux	19.9
		Acide sulfurique	25.4
		Oxyde de carbone	9.8
		Acide carbonique	15.3
		Gaz des marais	6.3
		Gaz oléfiant	5.3
		Ether	9.6
		Alcool	15.1

Faisons remarquer d'abord, que non-seulement la loi des proportions multiples, mais encore la théorie atomique sont implicitement contenues dans ce tableau. Cela résulte des données suivantes :

4.3 de carbone sont combinés avec	1	d'hydrogène dans	5.3 de gaz oléfiant.
4.3 — —	2	—	6.3 de gaz des marais.
4.3 — —	5.5	d'oxygène dans	9.8 d'oxyde de carbone.
4.3 — —	2 × 5.5	—	15.3 d'acide carbonique.
14.4 de soufre sont combinés avec	5.5	d'oxygène dans	19.9 d'acide sulfureux.
14.4 — —	2 × 5.5	—	25.4 d'acide sulfurique.
4.2 d'azote sont combinés à	5.5	—	9.7 (9,3) de bioxyde d'azote.
4.2 — —	2 × 5.5	—	15.2 d'acide nitrique.
2 × 4,2 d'azote sont combinés avec	5.5	d'oxygène dans	13.9 (13.7) de bioxyde d'azote.

Il est vrai que ces chiffres sont très-incorrects, mais cette incorrection des données numériques ne saurait masquer ou diminuer la grandeur et la simplicité de la conception théorique.

Dalton considère ici les combinaisons chimiques comme formées par l'addition d'atomes élémentaires dont il cherche

à déterminer les poids relatifs, et ces poids, il les rapporte à celui de l'un d'eux, l'hydrogène, pris pour unité. Lorsque deux corps se combinent en plusieurs proportions, cette combinaison ne saurait s'effectuer que par l'addition d'atomes entiers : il en résulte que la proportion de l'un des corps restant constante, celles du second doivent être exactement multiples l'une de l'autre. Il est donc certain que dès les années 1803 et 1804, Dalton avait sinon formellement énoncé, du moins conçu et implicitement admis la loi des proportions multiples, ainsi que l'hypothèse atomique qui est, en quelque sorte, la représentation théorique du fait des proportions fixes et des proportions multiples. Voici l'opinion qu'il émet à ce sujet quelques années plus tard [1] :

« Dans toutes les recherches chimiques, dit-il, on a attaché, « avec raison, beaucoup d'importance à la détermination des « rapports suivant lesquels les éléments s'unissent entre eux « dans les corps composés, mais malheureusement on s'est « arrêté là, tandis que la considération de ces rapports eût « pu conduire à des conséquences importantes, concernant les « poids relatifs des plus petites particules ou des atomes des « corps. »

A partir de 1804, l'hypothèse atomique inspire les travaux et domine les idées de Dalton : il avoue lui-même l'influence que cette notion a exercée sur la manière dont il a représenté la constitution du gaz des marais qu'il étudiait en 1804. La découverte des proportions multiples s'en est ressentie et a fourni ensuite elle-même, par une heureuse réaction, une base solide à l'hypothèse atomique. Celle-ci n'était d'ailleurs pas nouvelle à l'époque de Dalton. Sans parler des atomistes du XVIIe siècle qui avaient renouvelé, non sans la travestir, l'antique conception des philosophes grecs, il convient de rappeler que Van Helmont, N. Lemery, Boerhaave, avaient mentionné les particules indivisibles des corps et les avaient nommées « atomes », et que Boyle avait cherché à expliquer les différences entre les attractions chimiques par l'inégalité des « massulae » ou particules.

Il y avait là une conception juste : les dernières particules des corps diffèrent par leurs poids relatifs et sans doute par leur grandeur et leur forme. En 1790, Higgins a pris le contre-pied

1. A New System of Chemical Philosophy, Part. I (London, 1808).

de cette hypothèse en attribuant faussement le même poids aux atomes qui se combinent, suivant des proportions très-simples, pour former les corps composés. Ainsi, Higgins admettait qu'une partie pondérable de soufre est combinée, dans l'acide sulfureux, avec une partie pondérable d'oxygène et dans l'acide sulfurique avec deux parties pondérables d'oxygène, et que ces combinaisons peuvent être représentées comme formées : la première, d'un atome de soufre avec un atome d'oxygène, la seconde d'un atome de soufre avec deux atomes d'oxygène, les atomes de ces deux éléments possédant d'ailleurs des poids égaux. Il admettait, de même, qu'une partie pondérable d'azote était unie à deux parties pondérables d'oxygène dans le bioxyde d'azote et à cinq parties pondérables d'oxygène dans l'acide nitrique. Il représentait par conséquent ces combinaisons comme formées par l'union de particules ou d'atomes, de même poids, mais unis en proportions différentes, un d'azote pour deux d'oxygène dans le bioxyde d'azote, un d'azote et cinq d'oxygène dans l'acide nitrique.

Tout cela est parfaitement clair; mais le point de départ est erroné. Les proportions suivant lesquelles les corps se combinent, ne représentent pas des poids égaux. Cela était établi du temps de Higgins, et il est obligé de le reconnaître lui-même pour l'eau, dont les deux éléments s'unissent suivant des poids très-inégaux; si donc, comme il l'admettait, l'eau était formée d'un atome d'oxygène et d'un atome d'hydrogène, les atomes de ces deux éléments ne pouvaient être également pesants. La conception d'Higgins était donc entachée d'erreurs et de contradictions, et c'est vainement qu'on essaierait de le représenter comme un des auteurs de la théorie atomique moderne. Cet honneur appartient sans partage à Dalton. Les idées de ce grand maître ont commencé à se consolider et à se répandre vers 1808. Thomson et Wollaston élargissaient à cette époque la loi sur les proportions multiples. Dans un mémoire sur l'acide oxalique, Thomson montra que l'oxalate acide de potasse renferme deux fois plus d'acide que l'oxalate neutre. Wollaston fit voir que cette loi s'applique aux quantités de bases et d'acides contenues dans les sels basiques et acides, quantités qui sont entre elles dans des rapports simples. Il a démontré qu'il en est ainsi pour les combinaisons de la potasse et de la soude avec les acides carbonique et sulfurique, et surtout pour les combinaisons de l'acide oxalique avec

la potasse. Il fait voir que ces dernières sont au nombre de trois, et que les quantités d'acide qu'elles renferment, pour la même proportion de base, croissent comme les nombres 1, 2, 4.

A cette époque, Dalton lui-même a exposé sa théorie, dans la première partie de son « Nouveau système des connaissances chimiques » qui parut en 1808. L'idée neuve et féconde de représenter les corps composés comme formés par des groupements d'atomes, en nombre déterminé, et possédant des poids relatifs différents, mais fixes pour chacun d'eux, cette idée lui paraissait susceptible de recevoir une expression saisissante par l'adoption de symboles représentant ces atomes et groupés de façon à indiquer la composition des corps. Chaque atome était représenté par un petit cercle marqué d'un signe particulier.

C'est là l'origine de la notation atomique, langage de symboles et de nombres plus concis et plus clair que celui des mots et qui est devenu, depuis, un grand instrument de progrès pour la science et un grand secours pour l'enseignement. Dans l'ouvrage mentionné plus haut, Dalton a donné une nouvelle table de poids atomiques plus complète et moins incorrecte que la précédente. Nous donnons ici un certain nombre de ces poids atomiques.

	Poids atomiques de Dalton.	Nombres exacts.
Hydrogène	1	1
Azote	5	4.66
Carbone	5	6
Oxygène	7	8
Phosphore	9	10.3
Soufre	13	16
Fer	38	28
Zinc	56	65.2
Cuivre	56	64.5
Plomb	95	104
Argent	100	108
Platine	100	98.5
Or	140	197
Mercure	167	200

Nous avons omis, dans cette table, les poids atomiques des alcalis et des terres qui figurent encore parmi les éléments, bien que Dalton connût déjà la grande découverte de son com-

patriote H. Davy, concernant la nature des alcalis. Mais les nombres précédents donnent une idée suffisante du degré d'exactitude ou plutôt d'inexactitude auquel Dalton était parvenu dans ses déterminations ou dans la discussion de celles des autres. En même temps, ils font connaître le sens précis de ces valeurs numériques. Ce ne sont pas, à proprement parler, des poids atomiques dans le sens que nous attachons aujourd'hui à ce mot : ce sont des nombres proportionnels rapportés à une unité, laquelle représente le poids de l'hydrogène dans les combinaisons hydrogénées. Cela ressort du tableau suivant où nous nous servons, pour abréger, des symboles qui sont en usage aujourd'hui :

						Poids atomiques.
L'eau renferme......	1 at. H	qui pèse	1 et 1 at. O	qui pèse	7	8
L'hydrogène sulfuré..	1 H	—	1 et at. S.	—	13	14
L'ammoniaque.......	1 H	—	1 et 1 at. Az.	—	5	6
Le gaz oléfiant......	1 H	—	1 et at. C	—	5	6
Le gaz des marais...	2 at. H	—	2 et 1 at. C	—	5	7
L'oxyde de carbone..	1 at. C	—	5 et 1 at. O	—	7	12
L'acide carbonique...	1 at. C	—	5 et 2 at. O	—	14	19
Le protoxyde d'azote.	2 at. Az.	—	10 et 1 at. O	—	7	17
Le bioxyde d'azote...	1 at. Az.	—	5 et 1 at. O	—	7	12
L'acide nitreux......	2 at. Az.	—	10 et 3 at. O	—	21	31
L'acide nitrique.....	1 at. Az.	—	5 et 2 at. O	—	14	19

On le voit, les poids atomiques de l'oxygène, du soufre, de l'azote, du carbone, du phosphore, sont déduits de la composition de leurs composés hydrogénés, dans lesquels on admet l'existence d'un atome d'hydrogène uni à un atome d'un autre corps, et lorsqu'il existe deux combinaisons avec l'hydrogène, comme c'est le cas pour le carbone, c'est la moins hydrogénée qui sert à fixer le poids atomique. Ainsi le poids atomique du carbone est la quantité de carbone unie à 1 d'hydrogène dans le gaz oléfiant. Dans le gaz des marais, cette quantité de carbone s'unit à 2 d'hydrogène.

Ce sont là les principes qui ont guidé Dalton dans la fixation des poids atomiques, tels qu'il les concevait vers 1808, et dans la notation qui en découle. Nous en donnerons une juste idée en exprimant la constitution atomique des corps composés que nous venons de mentionner, à l'aide de formules analogues à celles que nous employons aujourd'hui. Ces formules sont indiquées dans le tableau suivant.

NOTATION DE DALTON

(1808)

Poids atomiques (moléculaires)		Formules
8	*d'eau* sont représentés par	HO
14	*d'hydrogène sulfuré*	HS
6	*d'ammoniaque*	HAz
6	*de gaz oléfiant*	HC
7	*de gaz des marais*	H^2C
12	*d'oxyde de carbone*	CO
19	*d'acide carbonique*	CO^2
17	*de protoxyde d'azote*	Az^2O
12	*de bioxyde d'azote*	AzO
31	*d'acide nitreux*	Az^2O^3
19	*d'acide nitrique*	AzO^2

CHAPITRE II

LOI DES VOLUMES

GAY-LUSSAC, AVOGADRO ET AMPÈRE, BERZELIUS.

I

Les poids atomiques établis par Dalton étaient de vrais nombres proportionnels : ils représentaient les proportions suivant lesquelles les corps se combinent, et qui sont exprimées par les rapports pondéraux de leurs dernières particules. Les atomes des corps simples sont équivalents entre eux. A cette époque on pouvait donc regarder comme synonymes les expressions *poids atomiques*, *nombres proportionnels*, *équivalents*. Ce dernier mot est de Wollaston. H. Davy employait de préférence l'expression « nombres proportionnels ».

La constitution atomistique des corps composés découle très-simplement des idées émises par Dalton. Dans les composés binaires les atomes s'unissent dans les rapports de 1 à 1, et dans les composés multiples que forment deux éléments donnés dans le rapport de 1 à 1, de 1 à 2, de 1 à 3, de 2 à 3, etc. Cette conception simple qui est clairement exprimée dans le tableau de la page 23 devait se modifier à la suite d'une découverte de premier ordre que l'on doit à Gay-Lussac.

Les volumes des gaz qui se combinent sont entre eux dans des rapports très-simples, et le volume de la combinaison

formée se trouve, de même, dans un rapport simple avec la somme des volumes des gaz composants.

Cet énoncé embrasse un grand nombre de faits qui ne souffrent aucune exception et dont l'ensemble constitue une grande loi de la nature : la loi de Gay-Lussac. Convenablement interprétée, elle est devenue un des fondements de la science chimique. Voici d'abord les faits, l'interprétation sera développée plus loin.

2 vol. d'hydrogène s'unissent à	1 vol. d'oxygène pour former	2 vol. de vapeur d'eau [1].
2 vol. d'azote................	1 vol. d'oxygène...........	2 vol. de protoxyde d'azote.
1 vol. d'azote s'unit à.........	1 vol. d'oxygène...........	2 vol. de bioxyde d'azote.
1 vol. d'azote s'unit à.........	2 vol. d'oxygène...........	2 vol. de peroxyde d'azote.
1 vol. de chlore.............	1 vol. d'hydrogène.........	2 vol. de gaz chlorhydrique.
2 vol. de chlore s'unissent à...	1 vol. d'oxygène...........	2 vol. d'anhydride hypochloreux.
1 vol. d'azote s'unit à.........	3 vol. d'hydrogène.........	2 vol. de gaz ammoniac.
2 vol. d'oxyde de carbone s'unissent à....................	2 vol. de chlore............	2 vol. de gaz phosgène.
2 vol. d'éthylène.............	2 vol. de chlore............	2 vol. de vapeur de chlorure d'éthylène.

On le voit, il existe des relations très-simples, non-seulement entre les volumes des gaz qui entrent en combinaison, mais entre ces volumes et celui qu'occupe le gaz ou la vapeur du corps composé. Et il convient de faire remarquer, dès à présent, que les volumes des gaz composants se réduisent toujours à 2 vol. après la combinaison [2]. Nous retenons ce fait, et nous reprenons notre exposé historique.

Gay-Lussac apportait aux idées de Dalton un secours inattendu. Ces relations fixes que l'on constate entre les poids des éléments qui entrent en combinaison, ces relations simples qui existent entre les poids des mêmes éléments dans les combinaisons multiples de ces éléments, on les retrouve si l'on considère les volumes suivant lesquels les gaz se combinent. En rapprochant ces deux ordres de faits, et en poursuivant l'interprétation que Dalton avait donnée aux premiers, ne pouvait-on pas conclure que les poids relatifs des volumes gazeux qui se combinent, représentent précisément les poids relatifs des

1. La composition volumétrique de l'eau a été reconnue en 1805 par Gay-Lussac et Humboldt. Cette observation a formé le point de départ des découvertes de Gay-Lussac.

2. Ceci s'applique particulièrement aux sept premiers cas où les rapports volumétriques sont les plus simples possibles, et ne sauraient être réduits. Les deux derniers cas seront discutés plus loin.

atomes, en d'autres termes, qu'il existe une relation simple entre les poids spécifiques des gaz simples et leurs poids atomiques. Gay-Lussac avait aperçu cette relation simple, Berzelius l'a précisée quelques années plus tard : Dalton l'a répudiée, méconnaissant et repoussant le solide appui que notre grand chimiste apportait à ses idées.

De fait, la relation qui existe entre les densités des gaz et les poids atomiques, n'est pas aussi simple qu'on pouvait être tenté de le croire au premier abord et qu'on l'a cru pendant longtemps.

Il y a là une difficulté qui va apparaître bientôt et qui a été résolue tout dernièrement. Il a fallu pour cela soixante ans de tâtonnements et de travaux. Et pourtant la conception théorique qui embrasse les deux ordres de phénomènes dont il s'agit et qui établit un lien entre les proportions chimiques, définies et multiples, et la loi qui régit la combinaison des volumes gazeux, cette conception a été exactement formulée en 1813, par le chimiste italien Amedeo Avogadro.

En s'appuyant sur les découvertes de Gay-Lussac, Avogadro a été conduit à admettre qu'il existe un rapport simple entre les volumes des gaz et le nombre des molécules simples ou composées qu'ils renferment. L'hypothèse la plus simple et la plus probable qu'on puisse faire à cet égard, dit-il, consiste à admettre que tous les gaz renferment, à volume égal, le même nombre de molécules intégrantes [1]. Ces molécules seraient donc également écartées les unes des autres, dans les différents gaz, et placées à des distances tellement grandes par rapport aux dimensions de ces molécules que leur attraction mutuelle devient nulle. Seule, cette hypothèse donne, d'après Avogadro, une explication satisfaisante du fait de la simplicité des rapports entre les volumes gazeux qui se combinent.

Mais voici une conséquence de cette hypothèse. S'il est vrai que volumes égaux des gaz renferment le même nombre de molécules, les poids relatifs de volumes égaux, c'est-à-dire les densités doivent représenter les poids relatifs des molécules. Ainsi les poids des molécules de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'azote seront exprimés par les rapports des densités, c'est-à-dire par les nombres 1, 15, 13 [2]. Mais pour les poids moléculaires des corps composés il se présente une difficulté, qui est inhérente

1. Journal de Physique, t. XXXIII, p. 58.
2. Les nombres exacts sont 1, 16, 14.

la différence des contractions qu'éprouvent les volumes des gaz, par le fait de la combinaison. Si l'eau se formait par l'union de 2 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'oxygène contractés en un seul volume, il est clair que le poids de cet unique volume, comparé à celui d'un volume d'hydrogène serait 17, (15 + 2)[1]; si un volume d'ammoniaque était formé par la contraction de 3 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'azote, le poids de ce volume d'ammoniaque devrait être de 16. Or, l'expérience donne pour la densité de la vapeur d'eau et la densité du gaz ammoniac des chiffres deux fois moins forts, savoir : 8, 5 et 8, résultat qui est en rapport avec ce fait que 2 volumes d'hydrogène et 1 volume d'oxygène se condensent en 2 volumes de vapeur d'eau et, d'autre part, que 3 volumes d'hydrogène et 1 volume d'azote se condensent en 2 volumes d'ammoniaque. Comme 1 volume de vapeur d'eau ne renferme que 1 volume d'hydrogène et $\frac{1}{2}$ volume d'oxygène, une molécule d'eau ne peut être formée que de 1 molécule d'hydrogène et de $\frac{1}{2}$ molécule d'oxygène, et par la même raison 1 molécule d'ammoniaque ne peut être formée que de 1 mol. $\frac{1}{2}$ d'hydrogène et de $\frac{1}{2}$ molécule d'azote, une molécule de gaz chlorhydrique de $\frac{1}{2}$ molécule d'hydrogène et $\frac{1}{2}$ molécule de chlore. Il en résulte que la matière répandue dans l'unité de volume des gaz simples ne représente pas les dernières particules qui existent dans certaines combinaisons de ces gaz, car la matière qui existe dans l'unité de volume d'oxygène, d'azote, d'hydrogène, de chlore, doit se diviser en deux, pour former la quantité d'eau, d'ammoniaque, d'acide chlorhydrique qui existe dans l'unité de volume de ces composés. Telle est la difficulté qui se présente : il est facile de la résoudre, d'après Avogadro, en supposant que les *molécules intégrantes*, qui existent en égal nombre dans les gaz ou les vapeurs des corps simples, sont composées elles-mêmes d'un certain nombre de *molécules élémentaires*, de la même espèce, tout comme les *molécules intégrantes* des gaz et des vapeurs composées sont formées d'un certain nombre de *molécules élémentaires* d'espèce différente.

Cette notion est fondamentale et elle était nouvelle alors. Tandis que Dalton n'avait distingué qu'une seule espèce de dernières particules, les atomes, Avogadro admet l'existence de deux espèces de dernières particules, distinction impor-

1. Ces nombres sont ceux d'Avogadro.

tante que le progrès de la science a consacrée. Les molécules élémentaires d'Avogadro sont les *atomes*, les molécules intégrantes, qui sont répandues en égal nombre dans les corps gazeux, que la chaleur met en mouvement, que l'affinité sollicite, sont ce que nous appelons aujourd'hui les *molécules*.

Des idées analogues à celle du chimiste italien ont été émises en 1814 par Ampère [1], qui établit une distinction entre les *particules* et les *molécules*. La particule, dit-il, est « un assemblage d'un nombre déterminé de molécules dans une situation déterminée renfermant entre elles un espace incomparablement plus grand que le volume des molécules. » Et il ajoute : « Dans le cas où les corps passent à l'état de gaz, « leurs particules seules sont séparées et écartées les unes « des autres, par la force expansive du calorique, à des dis« tances beaucoup plus grandes que celles où les forces d'affi« nité ou de cohésion ont une action appréciable, en sorte que « ces distances ne dépendent que de la température que sup« porte le gaz, et qu'à des pressions et à des températures « égales, les particules de tous les gaz, soit simples, soit com« posées, sont placées à la même distance les unes des autres. « Le nombre des particules est dans cette supposition pro« portionnel au volume des gaz. » Ce passage est remarquable, et nous avons tenu à le citer textuellement. Mais voici une conséquence naturelle de la proposition énoncée par Ampère : les distances entre les particules gazeuses étant les mêmes et ne dépendant que de la température et de la pression, il est clair que les mêmes variations de température et de pression doivent faire éprouver aux gaz les mêmes changements de volume.

Il en est ainsi, comme on sait, et ce grand fait physique de l'uniformité sensible des dilatations des volumes gazeux apparaît comme une conséquence du principe posé par Avogadro et Ampère, savoir de l'égalité du nombre de particules répandues dans volumes égaux des gaz et de l'égalité des distances qui séparent ces particules. Ni l'un ni l'autre n'ont accentué cette conséquence qui vient évidemment à l'appui de leur hypothèse.

1. Lettre de M. Ampère à M. le comte Berthollet sur la détermination des proportions dans lesquelles les corps se combinent d'après le nombre et la disposition respectives des molécules dont leurs particules intégrantes sont composées. (Annales de Chimie, t. XC, p. 43.)

Ampère l'a implicitement indiquée dans le passage cité plus haut : il se borne à ajouter que si l'hypothèse qu'il a énoncée « s'accorde avec les résultats connus de l'expérience, si l'on « peut en déduire des conséquences qui se trouveraient con- « firmées par des expériences ultérieures, elle pourra acquérir « un degré de probabilité qui approchera de ce qu'on nomme « en physique *la certitude.* »

Ainsi, volumes égaux des gaz et des vapeurs renferment le même nombre de particules et celles-ci sont formées par le groupement de molécules. C'est la conception d'Avogadro avec une variante dans les mots. D'après des considérations géométriques, Ampère a été conduit à admettre que chaque particule est formée au moins de 4 molécules.

« D'après cette notion, dit-il, on doit considérer une parti- « cule comme l'assemblage d'un nombre déterminé de molé- « cules dans une situation déterminée, renfermant entre elles « un espace incomparablement plus grand que le volume des « molécules; et pour que cet espace ait trois dimensions com- « parables entre elles, il faut qu'une particule réunisse au « moins quatre molécules. Pour exprimer la situation respec- « tive des molécules dans une particule, il faut concevoir par « les centres de gravité de ces molécules, auxquels on peut « les supposer réduites, des plans situés de manière à laisser « d'un même côté toutes les molécules qui se trouvent hors de « chaque plan. En supposant qu'aucune molécule ne soit ren- « fermée dans l'espace compris entre ces plans, cet espace « sera un polyèdre dont chaque molécule occupera un som- « met, etc. »

Si les particules de l'oxygène, de l'azote et de l'hydrogène sont composées de 4 molécules, on doit en conclure, d'après Ampère, que celles du gaz nitreux sont composées de 4 molécules, savoir 2 d'oxygène et 2 d'azote, et celles du gaz oxyde d'azote de 6 molécules, savoir 4 d'azote et 2 d'oxygène.

Ainsi lorsque les gaz se combinent entre eux, les molécules répandues dans l'unité de volume de chaque gaz composant et qui forment sa particule, ne sont pas toujours contenues intégralement dans l'unité de volume du gaz composé. Ces molécules peuvent se grouper ou se séparer pour former les particules des gaz composés. Traduisons cette conception d'Ampère dans le langage des formules, en nous bornant aux exemples cités plus haut.

L'unité de volume de gaz renferme :

Oxygène	O^4	Eau	H^4O^2
Hydrogène	H^4	Protoxyde d'az.	Az^4O^2
Azote	Az^4	Bioxyde d'azote	Az^2O^2
		Ammoniaque	Az^2H^6

Qui ne voit l'analogie de cette conception avec celle qui est généralement adoptée aujourd'hui, et qui est exprimée par les formules suivantes :

2 volumes de gaz renferment :

Oxygène	O^2	Eau	H^2O
Hydrogène	H^2	Protoxyde d'az.	Az^2O
Azote	Az^2	Bioxyde d'azote	AzO
		Ammoniaque	AzH^3

Pour la première fois, chose essentielle, les gaz sont comparés sous le même volume et la matière qui est répandue dans volumes égaux représente la grandeur moléculaire. Les molécules intégrantes d'Avogadro, les particules d'Ampère ne sont autre chose que les parties matérielles contenues dans l'unité de volume. Ces molécules intégrantes, ces particules peuvent se sous-diviser en molécules élémentaires ou simplement en molécules, et Ampère, par des considérations géométriques, multiplie ingénieusement, mais inutilement, le nombre de ces dernières. Tous deux introduisent pour la première fois dans la science la distinction entre deux espèces de dernières particules, et admettent que le nombre de molécules intégrantes ou particules, est proportionnel au volume gazeux.

Nous donnons aujourd'hui aux mêmes idées une forme plus simple, en admettant que les gaz (comme tous les corps) sont formés de molécules et d'atomes, et pour ne pas sous-diviser les molécules rapportées à l'unité de volume, nous trouvons plus commode de les rapporter à 2 volumes et nous nommons *molécule* la matière répandue dans 2 volumes. Lorsque, pour un gaz simple, cette molécule est formée de deux atomes, ce qui a lieu souvent, l'atome est la matière répandue dans l'unité de volume. Mais la règle générale est que des *volumes égaux des gaz et des vapeurs renferment un même nombre de molécules et que*, *par conséquent*, *les poids relatifs de ces molécules sont proportionnels aux densités.* C'est la loi ou, si l'on veut l'hypothèse d'Avogadro et d'Am-

père, car il faut bien reconnaître qu'une donnée hypothétique se mêle ici à l'interprétation de faits positifs. Mais l'hypothèse paraît légitime et sera justifiée plus loin. Pendant longtemps les chimistes en ont méconnu la portée. Une autre conception s'y est substituée bientôt, prenant une large place dans la science, sans cependant conquérir l'assentiment général, bien qu'elle eût pour elle l'autorité d'un grand nom, celui de Berzelius.

II

Dès 1813, Berzelius a émis cette idée que, pour représenter la composition des corps, il y avait lieu de tenir compte des rapports en volumes suivant lesquels les gaz simples se combinent pour former les gaz composés. Il développa cette idée dans un mémoire sur la nature de l'hydrogène.

On sait, dit-il, qu'un volume d'un corps gazeux se combine avec 1, 2, 3 volumes d'un autre corps gazeux : il suffit donc de déterminer les poids de ces volumes pour connaître les rapports pondéraux simples suivant lesquels les gaz se combinent entre eux. Il est clair que les nombres ainsi obtenus se rapprochent des poids atomiques de Dalton, sans pourtant se confondre avec eux. Aussi, tout en se déclarant partisan de l'hypothèse atomique, Berzelius estime qu'il est préférable de s'en tenir à la théorie des volumes, celle-ci offrant sur l'autre l'avantage de s'appuyer sur des faits bien constatés. Dans cet ordre d'idées, pour exprimer la composition des corps en poids, il suffit d'indiquer : 1° le nombre des volumes élémentaires qui se sont unis pour former un corps composé, 2° les poids relatifs de ces volumes, c'est-à-dire les densités des éléments pris à l'état gazeux. De là l'importance des déterminations des densités gazeuses. En 1814, Berzelius entreprend un certain nombre de ces déterminations. Il rapporte les densités à celle de l'oxygène qu'il pose égale à 100.

Ainsi le poids d'un « volume élémentaire » d'oxygène étant = 100,

Celui d'un volume élémentaire d'hydrogène sera = 6,218,

Celui d'un volume élémentaire d'azote = 88,6,

Celui d'un volume élémentaire de chlore, = 221, 4 [1].

1. On pourra juger du degré d'exactitude de ces nombres en les rap-

Ces poids expriment les quantités des corps qui entrent en combinaison. Dans un grand nombre de cas, leur détermination rencontre des difficultés et ne peut se faire que d'une manière indirecte. En effet, à cette époque Berzelius ne connaissait que deux gaz simples dont il pût prendre la densité; savoir, l'oxygène et l'hydrogène. Il envisageait alors l'azote comme un corps composé de nitrogène et d'oxygène et ne s'était pas encore converti à l'opinion de Davy concernant la nature simple du chlore.

Ce n'est donc que dans un très-petit nombre de cas que l'expérience pouvait donner directement les poids des « volumes élémentaires » et, pour fixer le poids des corps simples non gazeux, il fallait recourir à des hypothèses sur la composition en volumes des éléments non gazeux. Prenons des exemples. Quel est le poids d'un « volume élémentaire » de carbone ? On sait bien que l'acide carbonique renferme son propre volume d'oxygène. Mais deux volumes de gaz carbonique qui renferment deux volumes d'oxygène contiennent-ils un volume de vapeur de carbone, ou deux volumes de vapeur de carbone? Dans le premier cas, les 3 volumes, 2 d'oxygène et 1 de vapeur de carbone, sont réduits à deux par l'effet de la combinaison, mode de condensation analogue à celui de l'eau; dans le second, la condensation est de moitié. Il est évident aussi que, dans la première hypothèse, le poids du « volume élémentaire » du carbone est le double de celui qui lui est attribué d'après la seconde. Rapporté à 100 d'oxygène, ce poids du « volume élémentaire » du carbone est de 75,1 dans le premier cas, de 37,55 dans le second et les formules correspondantes de l'acide carbonique deviennent CO^2 et C^2O^2. Berzelius adopta la première hypothèse, en se laissant guider par l'analogie. Il lui paraissait probable que le mode de condensation des éléments de l'acide carbonique était le même que le mode de condensation des éléments de l'eau.

Il admettait aussi, à cette époque, que les bases puissantes

portant à 6,218 d'hydrogène pris pour unité. Ils présentent entre eux les rapports suivants :

		Nombres exacts.
Hydrogène	1	1
Oxygène	16.08	16
Azote	14.45	14
Chlore	36.11	35.5

devaient être composées de deux volumes élémentaires d'oxygène pour un volume de métal. La composition des oxydes de sodium, de potassium, de calcium, de fer, de zinc, de plomb était représentée, en conséquence, par les formules NaO^2, KO^2, CaO^2, FeO^2, PbO^2 et les poids des « volumes élémentaires » d'un grand nombre de métaux prenaient ainsi une valeur double de celle que Berzelius leur a attribuée plus tard.

On le voit, la théorie des volumes, telle qu'on la concevait alors, était hérissée d'hypothèses et pleine d'incertitudes. Et pourtant cette conception s'est maintenue longtemps dans la science, surtout en France où l'on se plaisait, à une certaine époque, à exprimer la composition des corps, en « volumes », dans la pensée que la substitution des volumes aux atomes offrait l'avantage d'une représentation plus conforme aux faits. En vérité, il n'en était pas ainsi : le volume qu'occupe la vapeur du carbone et le mode de condensation de l'acide carbonique, étaient des notions hypothétiques, et ces « volumes élémentaires » représentaient, au moins dans la notation, les atomes eux-mêmes.

Berzelius a reconnu cela en 1818. Dans son essai sur la théorie des proportions chimiques, il a modifié sensiblement les vues qu'il avait émises en 1813. L'idée dirigeante n'est plus de fonder le système des poids atomiques sur la théorie des volumes. Tout en tenant compte des indications que fournit cette théorie, il essaye de la concilier avec ce qu'il nomme la « théorie corpusculaire » qui découle des proportions chimiques. Les corpuscules indivisibles, ou dernières particules des corps, sont désignés sous le nom d'atomes : c'est le terme le plus commode, parce qu'il est le plus usité. On pourrait les désigner sous le nom de particules, de molécules, d'équivalents chimiques, car tous ces termes paraissent synonymes à Berzelius. Les poids relatifs de ces atomes représentent les proportions chimiques. Ces proportions fixes qui ont été reconnues pour les poids, on les retrouve, dans les combinaisons gazeuses, pour les volumes. La théorie des volumes et la théorie atomique ou corpusculaire conduisent donc aux mêmes résultats, en ce qui concerne les rapports pondéraux des éléments dans les combinaisons : ce qu'on nomme atome dans l'une est désigné par le mot volume, dans l'autre. Il semble donc permis d'assimiler ces deux notions, et il est même nécessaire de le faire pour les gaz simples. Volumes égaux de ces derniers renfer-

ment le même nombre d'atomes, dans les mêmes conditions de température et de pression. Berzelius fait remarquer que cette loi ne s'applique pas aux gaz composés; car il arrive, dit-il, qu'un volume d'un gaz composé renferme moins d'atomes qu'un même volume d'un gaz simple. Ainsi 1 volume de vapeur d'eau renferme deux fois moins d'atomes (atomes composés, molécules) qu'un volume d'hydrogène.

Telle était l'expression que Berzelius donnait vers 1818 à l'hypothèse atomique, qu'il fondait d'une part sur les proportions chimiques, et de l'autre sur une conception particulière de la loi des volumes. Cette conception n'était pas très-heureuse. Sans parler de la difficulté qu'il y avait d'imposer le même nom d'atomes aux dernières particules indivisibles des corps simples et aux molécules complexes des corps composés, confusion qu'Avogadro et Ampère avaient su éviter, Berzelius a introduit à cette époque, dans le langage scientifique, une formule qui s'y est longtemps maintenue, et que nous devons considérer aujourd'hui comme erronée, savoir cette proposition que volumes égaux des gaz simples renferment le même nombre d'atomes. Nous aurons à revenir sur ce point. Ici nous devons faire ressortir l'influence que les découvertes de Gay-Lussac ont exercée sur l'esprit de Berzelius, dans cet essai de fusion entre l'hypothèse des atomes et les faits relatifs aux combinaisons gazeuses. Chose remarquable, ni Dalton, ni Gay-Lussac n'ont donné leur assentiment aux vues du chimiste suédois. L'auteur de la théorie atomique maintenait, avec obstination, son idée première de ne déduire les poids atomiques que des rapports pondéraux des éléments dans les combinaisons. Quant à Gay-Lussac, il se renfermait dans les conséquences immédiates de sa découverte, non sans les forcer quelque peu, dans certains cas, par des hypothèses sur le mode de condensation des éléments gazeux dans les combinaisons. Berzelius et lui exprimaient la composition des corps en volumes, le premier admettant que les poids relatifs de ces volumes représentent les atomes, Gay-Lussac se refusant à voir dans ces poids autre chose que des « rapports » pondéraux et se ralliant plutôt aux vues de Davy. Ce dernier, également éloigné des idées de son profond compatriote et de la pensée de les compléter par les découvertes du nôtre, s'en tenait strictement aux faits établis et se bornait à la considération des « nombres proportionnels ». Après les tentatives heureuses, mais ignorées, d'Avogadro et

d'Ampère, après l'effort infructueux de Berzelius, la conception de Dalton eût été vouée à la stérilité et à l'oubli, si, à l'époque même dont nous parlons, de nouvelles découvertes et de nouvelles idées n'y avaient ramené l'attention. Nous voulons parler de l'hypothèse de Prout, de la découverte de la loi des chaleurs spécifiques et de la découverte de l'isomorphisme.

CHAPITRE III

HYPOTHÈSE DE PROUT. — LOI DES CHALEURS SPÉCIFIQUES. — ISOMORPHISME.

DULONG ET PETIT. — MITSCHERLICH.

I

Rappelons d'abord l'hypothèse de Prout, qui offre moins d'importance au point de vue qui nous occupe, mais qui est antérieure aux importantes découvertes que nous venons de mentionner.

L'auteur anonyme d'un mémoire qui a paru en 1815 [1], sur les relations entre les densités des corps à l'état gazeux et les poids des atomes, a cherché à prouver que les densités de l'oxygène, de l'azote, du chlore, sont des multiples par des nombres entiers de celui de l'hydrogène et que les poids atomiques d'un certain nombre d'éléments sont pareillement des multiples par des nombres entiers de celui de l'hydrogène. Parmi ces éléments figuraient quelques métaux dont le poids atomique avait été déterminé, par l'auteur ou par d'autres chimistes, à l'aide du procédé suivant, qui était judicieux : on recherchait les quantités de métal lesquelles, combinées à

1. Annals of Philosophy, vol. VII, p 111.

l'oxygène, formaient des quantités d'oxydes capables de neutraliser une même quantité d'un acide.

On a dressé ainsi le tableau suivant :

H = 1	Ca = 20
C = 6	Na = 24
Az = 14	Fe = 28
Ph = 14	Zn = 32
O = 8	K = 40
S = 16	Ba = 70
Cl = 36	
I = 124	

Nous passons sous silence d'autres considérations que l'auteur expose concernant les relations qu'on peut découvrir, entre ces nombres et entre ceux qui expriment les poids atomiques d'autres éléments, moins bien déterminés. Ces considérations étaient obscures ou erronées.

Le point important a été relevé par Prout en 1816, dans un écrit où il a fait connaître son nom. Il est avantageux, disait-il, d'adopter la même unité pour les poids spécifiques et pour les poids atomiques, et de choisir pour cette unité le poids d'un volume d'hydrogène. De cette façon les mêmes nombres expriment les densités à l'état gazeux et les poids atomiques ou un multiple de ces poids. Si, comme l'auteur le soutenait, les nombres sont entiers, on pourrait interpréter le fait dont il s'agit, en admettant que l'hydrogène est la matière primordiale qui forme les autres éléments, par condensations successives. Les chiffres qui exprimeraient ces condensations, c'est-à-dire les densités, exprimeraient en même temps le nombre de volumes de matière primordiale qui seraient condensés en un seul volume d'un élément donné, et le poids de ce volume, exprimé par un nombre entier, représenterait le poids atomique de l'élément.

Les déterminations de poids atomiques, et même celles des densités gazeuses étaient trop peu exactes, à l'époque dont il s'agit, pour que l'hypothèse de Prout ait pu être prise en sérieuse considération. C'était une présomption. On sait qu'elle a été reprise dans ces derniers temps, avec beaucoup d'autorité, par M. Dumas [1]. Mais les déterminations exactes que M. Stas a

1. Ces pages étaient imprimées lorsque M. Dumas a fait à l'Académie des Sciences (séance du 14 janvier 1878) une communication relative

faites, de quelques poids atomiques, notamment de ceux du chlore, du potassium, du sodium, de l'argent, confirmant ou rectifiant légèrement des chiffres anciennement obtenus par M. Marignac, ont mis à néant la célèbre hypothèse dont il s'agit. Et c'est vainement qu'on a essayé de la rajeunir, en choisissant pour unité, non pas le poids atomique de l'hydrogène, mais la moitié ou le quart de ce poids. Il est des poids atomiques bien déterminés, celui du potassium en particulier, qui n'apparaissent pas comme un multiple des fractions 0,50, ou même 0,25. Que si, maintenant l'idée, d'ailleurs saisissante et profonde, d'une matière primordiale dont les sous-atomes se grouperaient en nombre plus ou moins considérable pour former les atomes chimiques de l'hydrogène et des divers corps simples, on voulait attribuer à ces sous-atomes un poids inférieur au quart de celui de l'hydrogène, l'égalant par exemple au 1/10 de ce poids, je dis qu'une telle hypothèse échapperait, pour l'heure, à toute vérification expérimentale; car les différences de cet ordre qu'il s'agirait de constater entre les poids atomiques des divers corps simples, tomberaient dans la limite des erreurs d'observation. Bien que raisonnable, une telle hypothèse cesserait d'être légitime et la chimie positive doit abandonner pour le moment ce thème de Prout, ce rêve des Anciens, de l'unité de la matière et de la nature composée des éléments chimiques. Est-ce à dire que Prout ait écrit en vain? En aucune façon. Son idée a donné lieu à de grands travaux, à des discussions importantes, et l'exemple qu'il a donné de rapporter les poids atomiques à celui de l'hydrogène a été suivi. C'est l'unité que tous les chimistes ont adoptée. Mais à cette époque, comme de nos jours, la conception de Prout n'a apporté aucun argument en faveur de la théorie atomique et n'a exercé aucune influence sur le développement de cette théorie.

au poids atomique de l'argent, discutant l'erreur qui a pu résulter, dans la détermination de ce poids atomique, de la propriété que possède l'argent métallique de retenir environ 2 millièmes d'oxygène, lorsqu'on a négligé de l'en purger, en le chauffant dans le vide à 600°. M. Dumas maintient le chiffre 108, qu'il avait antérieurement adopté. Il fait remarquer que d'autres poids atomiques, signalés comme faisant exception à l'hypothèse de Prout, rentreraient peut-être dans la règle, si l'on tenait compte, dans les pesées, de causes d'erreurs analogues à celles qu'il a signalées pour l'argent

1. T. X, p. 395.

II

La découverte que nous allons mentionner en est, au contraire, un des fondements. Il s'agit de la relation qui existe entre les poids atomiques et les chaleurs spécifiques des éléments solides. Dans un mémoire inséré aux Annales de chimie, en 1819, Dulong et Petit ont indiqué les chaleurs spécifiques d'un grand nombre de corps solides, particulièrement de métaux, et ont fait la remarque que généralement ces chaleurs spécifiques étaient inversement proportionnelles aux poids atomiques. Leurs observations sont résumées dans le tableau suivant :

Chaleurs spécifiques.		Poids relatifs des atomes [1].	Produits du poids de chaque atome par la capacité correspondante.
Bismuth	0.0288	13.30	0.3830
Plomb	0.0293	12.95	0.3794
Or	0.0298	12.43	0.3704
Platine	0.0314	11.16	0.3740
Etain	0.0514	7.35	0.3879
Argent	0.0557	6.75	0.3759
Zinc	0.0927	4.03	0.3736
Tellure	0.0912	4.03	0.3675
Nickel	0.1035	3.69	0.3819
Fer	0.1100	3.392	0.3731
Cobalt	0.1498	2.46	0.3685
Soufre	0.1880	2.011	0.3780

Ce tableau contenait plusieurs chiffres erronés qui ont été rectifiés par V. Regnault. Ainsi, les chaleurs spécifiques attribuées au tellure et au cobalt étaient beaucoup trop fortes. Par contre, les poids atomiques adoptés pour ces corps simples étaient trop faibles.

Si l'on fait abstraction de ces incorrections qui disparaîtront plus tard, on remarque que les poids atomiques adoptés par Dulong et Petit, pour un grand nombre de métaux diffèrent sensiblement de ceux que Berzelius admettait à la même époque. Ceux du zinc, du fer, du nickel, du cuivre, du plomb, de l'étain, de l'or, du tellure, étaient la moitié de ceux que Berze-

1. Rapportés à celui de l'oxygène pris pour unité. Il suffit donc de multiplier ces chiffres par 100 pour pouvoir les comparer aux poids atomiques de Berzelius que nous donnons page 45.

lius attribuait aux mêmes métaux dans leurs principaux oxydes qu'il considérait alors, à tort, comme des bioxydes [1]. Mais Dulong et Petit font justement remarquer que la méthode ordinaire pour la détermination des poids atomiques, d'après les proportions chimiques, laissait souvent le choix entre plusieurs chiffres. « Il y a toujours, disent-ils, quelque chose d'arbitraire « dans la fixation du poids spécifique des molécules élémen- « taires (poids atomiques) ; mais l'indétermination ne porte au « plus que sur deux ou trois nombres qui ont entre eux les « rapports les plus simples. » Dans ce cas, il convient de préférer le chiffre qui satisfait à la loi des chaleurs spécifiques. D'ailleurs, les déterminations auxquelles Dulong et Petit se sont arrêtés, sont d'accord avec les analogies chimiques les mieux établies. Elles ne portent que sur un nombre limité de corps simples. « Mais la seule inspection des nombres obtenus « donne lieu à un rapprochement trop remarquable par sa sim- « plicité pour ne pas y reconnaître immédiatement l'existence « d'une loi physique, susceptible d'être généralisée et étendue « à toutes les substances élémentaires. En effet, les produits « dont il s'agit et qui expriment les capacités des atomes de « différente nature, approchent tellement d'être égaux entre « eux, qu'il est impossible que les différences très-légères « qu'on y remarque ne tiennent pas aux erreurs inévitables, « soit dans la mesure des capacités, soit dans les analyses chi- « miques. » Cette appréciation était juste : les erreurs ont été corrigées et les exceptions ont disparu une à une. Mais il a fallu pour cela que les grands travaux entrepris par V. Regnault à partir de 1840, sur les chaleurs spécifiques, fussent complétés en quelques points et ils ne l'ont été que très-récemment. Il a fallu, en outre, que le système des poids atomiques fût réformé, et cette réforme s'est accomplie successivement et par étapes, en quelque sorte.

Dulong et Petit ont reconnu l'importance de leur découverte, et ils ne l'ont pas exagérée. Ils ont mis au jour une grande loi de la nature et ils l'ont exprimée sous une forme saisissante en disant « que les atomes de tous les corps sim-

1. Si l'on substitue aux poids atomiques doubles de Berzelius, ceux que Dulong et Petit avaient déduits des chaleurs spécifiques, les formules de Berzelius ZnO^2, FeO^2, NiO^2, CuO^2, PbO^2, SnO^2, AuO^2, deviennent ZnO, FeO, NiO, CuO, PbO, SnO, AuO. Ces dernières sont les bonnes, Berzelius ne tardera pas à le reconnaître.

ples ont exactement la même capacité pour la chaleur [1]. » Quel relief donnait ce simple énoncé à l'idée des atomes, d'abord déduite de considérations purement chimiques. Voilà une relation physique entre les atomes, qui venait s'ajouter à une autre relation physique, celle qui existe entre la densité des corps gazeux et les poids de leurs dernières particules. Mais pour l'une et l'autre relation il fallait trouver la formule vraie. Dulong et Petit l'ont trouvée d'emblée en ce qui concerne les chaleurs spécifiques des atomes; Berzelius avait été moins heureux en voulant définir les volumes que ces derniers occupent dans les gaz.

III

On faisait de grandes choses en ce temps-là, et la féconde découverte dont il vient d'être question a été suivie de près par une autre découverte, qui a exercé une influence manifeste sur le développement des théories chimiques. Au mois de décembre 1819, E. Mitscherlich fit connaître l'isomorphisme. Les recherches qu'il avait entreprises sur les phosphates et les arséniates ont été l'occasion de sa découverte. Il établit d'abord que ces sels présentent une composition analogue, si l'on représente cette composition en « proportions », attribuant à l'acide phosphorique une proportion de phosphore et cinq proportions d'oxygène, et à l'acide arsénique une proportion d'arsenic et cinq proportions d'oxygène. Cela posé, il reconnut, en outre, que les phosphates et arséniates de la même base, combinés avec la même quantité d'eau de cristallisation, possèdent la même forme cristalline. Il y a donc, et c'est en cela que consiste la découverte, corrélation entre l'analogie de composition et l'identité de forme cristalline. Après avoir établi cette corrélation pour des sels de la même base formés par deux acides différents, Mitscherlich la retrouve dans les sels analogues formés par le même acide uni à des bases différentes. C'est ainsi que la potasse et l'ammoniaque d'une part, la baryte, la strontiane et l'oxyde de plomb, de l'autre, forment avec les mêmes acides des sels de composition analogue et de forme cristalline identique. La même similitude de formes existe pour les carbonates de chaux, de fer, de zinc, de man-

1. Loco citato, p. 405.

ganèse. A ces premiers exemples, Mitscherlich en ajoute d'autres, dès cette époque. Il fait remarquer l'identité des formes de certains sulfates de la série magnésienne, qui cristallisent avec la même quantité d'eau, comme les sulfates orthorhombiques de magnésie, de zinc, de nickel, les sulfates clinorhombiques de fer et de cobalt. Et les erreurs légères qui se sont glissées dans ces premières déterminations ont eu au moins l'avantage de fortifier sa confiance. S'il croit pouvoir affirmer que les formes différentes du sulfate de fer et du sulfate de zinc, sont dues à une différence dans les quantités d'eau de cristallisation (ce qui est inexact), il démontre que dans la magnétite et la gahnite qui appartiennent au groupe des spinelles, les oxydes ferreux et zincique forment, avec l'oxyde ferrique, des combinaisons isomorphes; il prépare l'alun de fer et montre son isomorphisme avec l'alun ordinaire, etc.

Le premier énoncé de la loi de l'isomorphisme, qui consiste à dire que des acides de composition analogue ou des bases de composition analogue forment, les premiers avec la même base, les autres avec le même acide, des sels de forme cristalline identique, cet énoncé n'était pas absolument exact. Mitscherlich le reconnut plus tard. Sa découverte du dimorphisme lui révéla ce fait qu'une seule et même substance peut cristalliser sous deux formes différentes. Il peut donc arriver aussi que deux substances différentes, mais de composition analogue, cristallisent sous deux formes différentes.

Des faits de ce genre, qui font exception à la loi, peuvent être rapprochés des cas de dimorphisme. Mitscherlich reconnut aussi que des substances véritablement isomorphes, pouvant se mêler et se remplacer en quantités quelconques, dans un seul et même cristal, ne présentent pas toujours, dans leurs cristaux isolés, une identité parfaite, le nombre et la valeur des faces et des angles pouvant éprouver de petites variations, bien que la forme générale des cristaux soit la même.

Telle est la découverte de Mitscherlich. En quoi a-t-elle exercé une influence sur le développement de la théorie atomique? C'est ce qu'il nous reste à établir.

Mitscherlich lui-même a reconnu, dans son premier mémoire, que la concordance de propriétés dans des combinaisons de composition analogue et de même forme, peut être difficilement attribuée à l'identité de cristallisation, mais

qu'il fallait en chercher l'explication dans une cause première et profonde, qui tient sous sa dépendance, d'une part, le fait de la combinaison d'après les mêmes « volumes » (ou atomes) et, d'autre part, la ressemblance des cristaux. Cette cause première est la structure atomique des corps. Une constitution atomique semblable détermine non-seulement l'analogie des propriétés chimiques, mais encore la similitude des formes physiques.

Ainsi Mitscherlich se déclare partisan des idées de Berzelius sur la constitution des corps. A l'exemple de ce dernier, il l'exprime d'abord en « volumes » et plus tard en atomes. Le mémoire inséré aux *Annales de chimie et de physique* en 1821 porte ce titre significatif : *Sur l'identité de la forme cristalline dans diverses substances et sur la relation qui existe entre cette forme et le nombre des atomes élémentaires dans les cristaux.* Nous avons déjà mentionné les restrictions que Mitscherlich a dû apporter à son idée première. Un travail présenté en 1821 à l'Académie de Stockholm a pour but de les préciser. Il y pose les questions suivantes : Les combinaisons que forment divers éléments avec le même nombre d'atomes d'un ou de plusieurs autres éléments possèdent-elles la même forme cristalline? L'identité de la forme cristalline n'est-elle déterminée que par le *nombre* des atomes, et cette forme est-elle indépendante de la nature chimique des éléments ?

Les réponses à ces questions ne sont plus aussi absolues que dans le principe. Pour que la forme reste la même dans des composés analogues, il est nécessaire que les éléments qui se remplacent soient isomorphes entre eux comme le phosphore et l'arsenic, comme le baryum, le strontium et le plomb. Ayant reconnu, en outre, que certains sels, tels que le phosphate acide de soude, peuvent cristalliser sous des formes différentes, bien qu'ils possèdent, dans les deux cas, une composition identique, il attribue ce dimorphisme à un arrangement différent des atomes. On le voit, l'idée que les composés chimiques sont formés d'*atomes* et que le nombre et l'arrangement de ces *atomes* exercent une influence sur la forme physique des cristaux avait pris racine dans son esprit. Et cette idée est naturelle, bien qu'elle repose sur une comparaison dont tous les termes ne sont pas saisissables. Un cristal est comme un édifice de forme déterminée. Nous le voyons naître, s'accroître,

se modifier. N'est-il pas naturel de supposer que cette forme est due à l'accumulation, à l'arrangement de matériaux, qui sont les atomes? C'est là une image sans doute, et nous reportons à l'édifice moléculaire, en le construisant avec ces matériaux invisibles, la notion d'un monument d'architecture humaine, qui s'élève devant nos yeux pièce à pièce. Mais cette image offre je ne sais quoi de satisfaisant, et ce langage figuré a passé d'emblée dans nos exposés et dans nos démonstrations de chaque jour.

Quoi qu'il en soit, l'hypothèse atomique a évidemment exercé une influence sur la conception de Mitscherlich et sur la manière dont il a formulé sa découverte. Le même nombre d'atomes élémentaires, disait-il, combinés de la même manière engendre la même forme cristalline, et cette forme est indépendante de la nature chimique des atomes et uniquement déterminée par leur nombre et leur arrangement. En dépit des restrictions nécessaires et des exceptions constatées, une loi si grande ne laissait pas que d'apporter, à son tour, un solide appui à l'hypothèse atomique qui avait prêté à l'énoncé de cette loi des termes si précis et si simples.

IV

Mais ce n'est pas tout, la découverte de Mitscherlich a été l'occasion de changements importants introduits par Berzelius, dans le système de poids atomiques qu'il avait établi en 1813 et dans la notation qui en découle.

Il avait fixé autrefois le poids atomique du chrome et du fer, en attribuant à l'acide chromique la composition CrO^6 et à l'oxyde ferrique la composition $Fe\ O^3$. Il dédouble maintenant le poids atomique du chrome, attribuant à l'acide chromique la formule CrO^3 qui en fait l'analogue de l'acide sulfurique anhydre SO^3. Dès lors l'oxyde de chrome prend la composition Cr^2O^3, et en raison de l'isomorphisme reconnu entre l'oxyde de chrome et l'oxyde ferrique (alun de chrome et alun de fer), ce dernier oxyde devient Fe^2O^3 et l'oxyde ferreux FeO. Ainsi s'est trouvée rectifiée une ancienne opinion de Berzelius, que Dalton, d'ailleurs, n'avait jamais partagée, à savoir, qu'un composé binaire, c'est-à-dire un composé de deux éléments, devait toujours renfermer un *seul* atome de l'un ou de l'autre élé-

ment. L'existence des sesquioxydes R^2O^3 était enfin admise.

Mais le dédoublement des poids atomiques du chrome et du fer entraînait d'autres changements.

Les analogies chimiques et l'isomorphisme de l'oxyde ferreux FeO avec la chaux, la magnésie, l'oxyde de zinc commandaient d'attribuer à ces oxydes et aux bases fortes, en général, la composition de protoxydes RO et par conséquent de dédoubler les poids atomiques d'un grand nombre de métaux, comme l'avaient déjà fait d'ailleurs Wollaston, Dulong et Petit (Voir p. 39). Les anciennes formules des sulfates de fer et de zinc

$$FeO^2, 2\,SO^3 + 14\,H^2O\,;\ ZnO^2, 2\,SO^3 + 14\,H^2O$$

devenaient donc

$$FeO, SO^3 + 7\,H^2O\,;\ ZnO, SO^3 + 7\,H^2O.$$

Les poids atomiques ainsi dédoublés s'accordaient d'ailleurs avec la loi des chaleurs spécifiques. Berzelius le fait remarquer et prend désormais pour guide dans la fixation des poids atomiques, trois principes qui se prêtent un mutuel appui.

1° La loi des volumes. Il maintient fermement la proposition qu'il avait émise auparavant : savoir, que volumes égaux des gaz simples renferment un égal nombre d'atomes. Cette proposition va être ébranlée bientôt par les expériences de M. Dumas et de Mitscherlich.

2° La loi de Dulong et Petit. Elle souffre à la vérité quelques exceptions, mais elle est d'un grand secours dans un certain nombre de cas, comme moyen de contrôle. Les expériences de M. Regnault feront disparaître plus tard quelques-unes de ces exceptions. Les dernières vont s'évanouir à la suite de travaux tout à fait récents.

3° La loi de l'isomorphisme. On a vu dans les pages précédentes le parti que Berzelius en a tiré pour la fixation des poids atomiques.

Nous donnons ici la liste des poids atomiques que le grand chimiste suédois a publiée en 1826 et qu'il a rééditée sans changements en 1835.

	Symboles.	Poids atomiques rapportés à 100 d'oxygène.	Poids atomiques rapportés à 1 d'hydrogène.
Oxygène	O	100	16.02
Hydrogène	H	6.2398	1
Carbone	C	76.44	12.26

	Symboles.	Poids atomiques rapportés à 100 d'oxygène.	Poids atomiques rapportés à 1 d'hydrogène.
Bore	B	136.2	21.82
Phosphore	P	196.14	31.44
Soufre	S	201.17	32.24
Sélénium	Se	494.58	79.26
Iode	I	789.75	126.56
Brome	Br	489.75	78.40
Chlore	Cl	221.33	35.48
Fluor	Fl	116.9	18.74
Azote	N	88.52	14.18
Potassium	K	489.92	78.52
Sodium	Na	290.90	46.62
Lithium	L	80.33	12.88
Baryum	Ba	856.88	137.32
Strontium	Sr	547.29	87.70
Calcium	Ca	256.02	41.04
Magnésium	Mg	158.35	25.38
Yttrium	Y	402.51	64.50
Glucinium	Gl	331.26	53.08
Aluminium	Al	171.17	27.44
Thorium	Th	744.90	119.30
Zirconium	Zr	420.20	67.34
Silicium	Si	277.31	44.44
Titane	Ti	303.66	48.66
Tantale	Ta	1153.72	184.90
Tungstène	W	1183.00	189.60
Molybdène	Mo	598.52	95.92
Vanadium	V	856.89	137.32
Chrome	Cr	351.82	56.38
Urane	Ur	2711.36	434.52
Manganèse	Mn	345.89	55.44
Arsenic	As	470.04	75.34
Antimoine	Sb	806.45	129.24
Tellure	Te	801.76	128.50
Bismuth	Bi	886.92	142.14
Zinc	Zn	403.23	64.62
Cadmium	Cd	696 77	111.66
Etain	Sn	735.29	117.84
Plomb	Pb	1294.50	207.46
Cobalt	Co	368.99	59.14
Nickel	Ni	369.68	59.24
Cuivre	Cu	395.71	63.42
Mercure	Hg	1265.82	202.86
Argent	Ag	1351.61	216.60
Or	Au	1243.01	199.20
Platine	Pt	1233.50	197.70
Palladium	Pd	665.90	106.72
Rhodium	R	651.39	104.4
Iridium	Ir	1233.50	197.68
Osmium	Os	1244.49	198.44

Les poids atomiques de Berzelius sont rapportés à 100 d'oxygène. En divisant les nombres qui expriment ces poids atomiques par 6,2398, poids atomique de l'hydrogène, on obtient les nombres inscrits dans la dernière colonne et qui sont rapportés à l'hydrogène pris pour unité. La comparaison de ces nombres avec ceux qu'on adopte aujourd'hui et qui sont indiqués plus loin, donne lieu à deux remarques importantes.

Voici la première : le système de poids atomiques auquel s'était arrêté Berzelius est très-voisin de celui que nous adoptons. Indépendamment de quelques modifications qui y ont été apportées [1] et qui n'affectent pas les principes dirigeants et la physionomie de l'ensemble, on ne constate entre les deux systèmes qu'une seule différence importante. Elle est relative aux poids atomiques des métaux alcalins et de l'argent qui sont deux fois plus forts que ceux que les analogies chimiques et la loi de Dulong et Petit nous commandent d'adopter aujourd'hui. Nous aurons à revenir sur ce point.

La seconde observation est celle-ci : en examinant les nombres de Berzelius, on est frappé de leur correction. La plupart de ces nombres ne diffèrent que par des décimales de ceux que nous considérons comme vrais. Tel est le résultat du travail immense entrepris par le grand chimiste suédois pour la fixation ou la révision des poids atomiques. C'est un monument durable qu'il a élevé à la science et à sa propre gloire.

Et pourtant, Berzelius n'a jamais réussi à faire adopter par tous les chimistes son système de poids atomiques. Des voix dissidentes se sont toujours fait entendre. Après Dalton et Thomson, Gay-Lussac et Wollaston s'en tinrent aux poids atomiques tirés de la seule considération des quantités équivalentes qui entrent en combinaison. Gmelin adopta les mêmes idées, dans les diverses éditions de son classique ouvrage et contribua beaucoup, par la suite, à faire adopter la notation en équivalents.

A tous ces opposants Berzelius fit une concession. Il introduisit la notion des atomes doubles et l'appliqua à certains gaz tels que l'hydrogène, l'azote, le chlore, le brome, l'iode, dont les poids atomiques n'étaient que la moitié de ceux admis par d'autres chimistes. Ces atomes doubles devaient entrer en combinaison deux à deux et chaque couple d'atomes repré-

1. Entre autres les poids atomiques de l'uranium, du silicium, etc.

sentait précisément ce que d'autres appelaient « la proportion » ou « l'équivalent ». L'eau était donc formée d'un double atome d'hydrogène uni à un atome d'oxygène, et cette combinaison était représentée par le symbole HO. L'acide chlorhydrique et l'ammoniaque étaient formés, le premier d'un double atome d'hydrogène uni à un double atome de chlore, le second d'un double atome d'azote uni à 3 doubles atomes d'hydrogène. Les formules HO, HCl, H^3Az étaient en réalité équivalentes aux formules H^2O, H^2Cl^2, H^6Az^2 mais rappelaient la notation HO, HCl, H^3Az employée par Gmelin et d'autres. C'était faire un pas en arrière. En admettant les atomes doubles, Berzelius doublait inutilement un certain nombre de formules et si l'on peut admettre que les formules H^2O, H^2Cl^2 représentent, à un certain point de vue, des quantités équivalentes d'eau et d'acide chlorhydrique, il n'en est pas moins vrai que ces formules ne représentent pas les vraies grandeurs moléculaires. Gerhardt montrera plus tard que si une molécule d'eau, occupant deux volumes de vapeur, est représentée par la formule H^2O, une molécule d'acide chlorhydrique occupant 2 volumes de vapeur doit être représentée par la formule HCl et une molécule d'ammoniaque par H^3Az. Il est vrai que la formule H^2Cl^2 correspond aux formules Pb Cl^2, Zn Cl^2, Ca Cl^2, KCl^2 par lesquelles Berzelius représentait les chlorures de plomb, de zinc, de calcium, de potassium. Mais ne savons-nous pas aujourd'hui que les molécules de tous ces chlorures ne sont pas à proprement parler équivalentes et que, si les trois premières formules sont bonnes, la troisième a besoin d'être dédoublée. La loi des chaleurs spécifiques nous commande, en effet, de dédoubler le poids atomique du potassium, et par conséquent de représenter son chlorure par la formule KCl, qui répond à HCl. Cette dernière formule représente 2 volumes de vapeur, comme les formules de l'eau H^2O et de l'ammoniaque H^3Az.

Toutes les incorrections que nous venons de relever dans le système des poids atomiques et dans la notation de Berzelius provenaient d'une conception erronée de la loi des volumes. Au lieu de considérer comme équidistantes et répandues en nombre égal dans des volumes égaux de gaz ou de vapeurs les particules du second ordre, ou molécules des corps simples et composés, comme l'avaient fait Avogadro et Ampère, comme le fera plus tard Gerhardt, Berzelius ne considérait que les

atomes primordiaux de certains gaz simples, estimant qu'eux seuls et non les « atomes composés » sont répandus en nombre égal dans des volumes égaux. Nous savons aujourd'hui qu'il n'en est rien et que l'hypothèse d'Avogadro et d'Ampère, longtemps oubliée, mais remise en honneur par Gerhardt, s'applique aux seules molécules ou particules de second ordre, simples ou composées, qui constituent la matière pondérable des gaz et des vapeurs.

CHAPITRE IV

SYSTÈME DES ÉQUIVALENTS CHIMIQUES. — NOTATION EN ÉQUIVALENTS.

I

L'interprétation que Berzelius avait donnée à la loi des volumes a fourni, comme nous l'avons vu dans les pages précédentes, une des bases de son système de poids atomiques et de sa notation. Cette base a été fortement ébranlée par les recherches que M. Dumas et après lui Mitcherlisch ont entreprises à partir de 1827 sur les densités de vapeurs. M. Dumas a reconnu que la densité de vapeur du mercure est sensiblement égale à 100, si on la rapporte à celle de l'hydrogène. Les densités de la vapeur de mercure et de l'oxygène sont donc entre elles comme 100 : 16 ou comme 50 : 8. Et si les poids atomiques étaient proportionnels aux densités, 8 d'oxygène devraient s'unir à 50 de mercure pour former l'oxyde mercurique. Or, il n'en est pas ainsi, l'oxyde mercurique est formé de 8 d'oxygène et de 100 de mercure, et c'est ce dernier chiffre que Berzelius avait adopté pour le poids atomique du mercure. Si des volumes égaux d'oxygène et de vapeur de mercure renfermaient donc le même nombre d'atomes, les densités devraient être dans le rapport de 8 à 100, en d'autres termes, la densité de la vapeur de mercure devrait être deux fois plus forte. Il y a là, on le voit, une exception bien constatée, ou, pour mieux dire, une contradiction manifeste entre les faits et le principe admis par Berzelius. D'autres exceptions ne tarderont pas à s'ajouter à celle-là : Les densités de vapeur du soufre et du phosphore déterminées par M. Dumas en 1832 se sont

trouvées être, la première, trois fois plus forte, la seconde, deux fois plus forte que ne l'indiquait la théorie. Les considérations d'ordre chimique ont fait attribuer à l'hydrogène sulfuré et à l'acide sulfurique une composition exprimée par les formules H^2S, SO^3. D'après ces formules les rapports entre les poids atomiques du soufre, de l'hydrogène et de l'oxygène sont exprimés par les nombres 32 : 1 : 16 et les densités devraient être dans le même rapport. Or la densité de la vapeur de soufre déterminée vers 560°, est de 96, si on la rapporte à celle de l'hydrogène. D'après cette densité, ce qui pèse 32 dans la molécule d'hydrogène sulfuré ne représenterait pas un atome de soufre, mais 1/3 d'atome et la formule de l'hydrogène sulfuré, exprimée conformément à la loi de volumes, serait $H^2 S^{\frac{1}{3}}$, ce qui est inadmissible.

D'après les formules adoptées pour l'hydrogène phosphoré PhH^3 et l'acide phosphorique Ph^2O^5, les rapports entre les poids atomiques du phosphore, de l'hydrogène et de l'oxygène, sont entre eux comme les nombres 31 : 1 : 16. Or la densité de vapeur du phosphore est égale à $2 \times 31 = 62$. Si donc la densité de vapeur du soufre est trois fois plus forte que ne l'indiqueraient les prévisions théoriques, celle du phosphore est deux fois trop forte. Il en est de même de celle de l'arsenic, ainsi que cela résulte d'une expérience de Mitscherlich, qui a d'ailleurs confirmé, en 1833, les résultats que M. Dumas avait obtenus concernant la vapeur du mercure, du soufre et du phosphore.

Il y avait donc là une sérieuse difficulté. Pour en sortir, il fallait de deux choses l'une : Ou maintenir le principe de l'égalité des nombres d'atomes dans des volumes égaux des gaz ou vapeurs, et se résoudre à attribuer des poids atomiques conformes aux densités de vapeurs, mais peu probables, au mercure, au soufre, au phosphore et à l'arsenic, et par conséquent assigner à leurs composés les formules Hg^2O, $H^2S^{\frac{1}{3}}$ $H^3Ph^{\frac{1}{2}}$; ou bien il devenait nécessaire de sacrifier le principe dont il s'agit pour pouvoir adopter les poids atomiques Hg^2O indiqués par les analogies chimiques et la loi des chaleurs spécifiques. Les poids atomiques du mercure, du soufre, du phosphore et de l'arsenic, étant alors 200; 32; 31; 75, si on les rapporte à l'hydrogène = 1, les formules précédentes deviennent HgO, H^2S; H^3Ph; H^3As.

C'est à ce dernier parti que les chimistes se sont arrêtés, ne

voulant pas, avec raison, méconnaître les analogies les mieux reconnues. Mais l'adoption des poids atomiques dont il s'agit entraîne les conséquences suivantes :

1° La vapeur de mercure, qui est deux fois plus légère qu'elle ne devrait être d'après le poids atomique attribué au mercure, renferme évidemment deux fois moins d'atomes qu'un égal volume d'hydrogène.

2° La vapeur de soufre, qui est, à 500°, trois fois plus dense qu'elle ne devrait l'être d'après le poids atomique attribué au soufre, renferme, à cette température, trois fois plus d'atomes qu'un égal volume d'hydrogène.

3° Les vapeurs de phosphore et d'arsenic, qui sont deux fois plus denses qu'elles ne devraient être d'après les poids atomiques du phosphore et de l'arsenic, renferment évidemment deux fois plus d'atomes qu'un égal volume d'hydrogène.

La constitution atomique des gaz ou des vapeurs simples n'est donc pas la même, comme Berzelius l'avait cru pendant longtemps. Si l'on compare les gaz ou les vapeurs simples, en ce qui concerne le nombre d'atomes qu'ils renferment, à la vapeur de mercure qui en renferme le moins, on dira que cette dernière renfermant, sous un certain volume, un seul atome, l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, le chlore, le brome, l'iode, en renferment 2, le phosphore et l'arsenic en renferment 4, le soufre, à 500°, en renferme 6. Pour déterminer ces rapports entre les atomes répandus dans volumes égaux de gaz ou de vapeurs, il suffit de diviser la densité de ces gaz ou vapeurs par le poids atomique correspondant. On obtient ainsi les résultats suivants :

	Densités rapportées à l'hydrogène.	Poids atomiques.	Quotients des densités par les poids atomiques. Nombre d'atomes dans l'unité de volume.	Nombre d'atomes dans 2 volumes.
Mercure	100	200	0.5	1
Hydrogène	1	1	1	2
Oxygène	16	16	1	2
Azote	14	14	1	2
Chlore	35 5	35.5	1	2
Brome	80	80	1	2
Iode	127	127	1	2
Phosphore	62.8	31	2	4
Arsenic	150	75	2	4
Soufre à 500°	96	32	3	6

Il y a donc lieu de distinguer des gaz monoatomiques, diatomiques, tétratomiques, hexatomiques. Gmelin a déjà introduit dans la science une semblable distinction devenue si importante aujourd'hui. Il nous donne, à la page 54 du premier volume de la 4e édition de son traité, un tableau analogue au précédent, avec quelques variantes dues à la différence des poids atomiques. Ceux qui figurent dans notre tableau sont les poids atomiques de Berzelius (voir pages 45-46) que nous acceptons encore aujourd'hui pour les éléments dont il s'agit.

Il n'en était pas ainsi pour Gmelin et pour d'autres chimistes qui ont bientôt suivi son exemple. Comme nous l'avons déjà fait remarquer, le premier s'en tenait aux nombres proportionnels qu'il désignait dans les premières éditions de son classique traité sous le nom impropre de « Mischungsgewichte » [1], et qu'il rapportait, à l'exemple de Dalton, à l'hydrogène pris pour unité. Dans la 4e édition de son ouvrage, il revient à la dénomination de poids atomiques, mais les nombres qu'il désignait ainsi n'étaient pas autre chose que les nombres proportionnels ou équivalents.

II

Le système des équivalents chimiques et la notation qui en dérive vont prévaloir peu à peu sur le système des poids atomiques et la notation de Berzelius, et sont encore préférés aujourd'hui par quelques chimistes français. Il ne sera donc pas inutile d'exposer les principes sur lesquels repose cette notation en équivalents et, en particulier, de rappeler les arguments que Gmelin opposait à Berzelius, dans la question qui forme le fond du débat, savoir : les poids atomiques de l'hydrogène, de l'azote, du phosphore, de l'arsenic, du chlore, du brome, de l'iode, qui sont la moitié des nombres proportionnels ou équivalents.

1° Ces poids atomiques sont déduits des densités des gaz et sont fondés sur l'hypothèse que ces gaz renferment, à volumes égaux, le même nombre d'atomes. Or, cette hypothèse est contredite par l'expérience, en ce qui concerne les vapeurs du

1. Littéralement « poids de mélange », au lieu de « poids de combinaison ».

soufre, du phosphore, de l'arsenic, du mercure. Gmelin fait remarquer, en outre, que certains gaz tels que l'acide chlorhydrique renferment, à volume égal, deux fois moins d'atomes que le chlore et l'hydrogène [1].

Il n'y a donc aucune raison d'adopter les poids atomiques dédoublés de Berzelius et ses *atomes doubles* sont les vrais atomes, c'est-à dire les équivalents.

2° Les petits atomes dont il s'agit n'entrent isolément dans aucune combinaison. Ils n'y entrent pas davantage en nombres impairs de 3, 5, 7, etc., mais toujours en nombres pairs de 2, 4, 6. Ainsi, l'eau renferme H^2O, l'acide chlorhydrique H^2Cl^2, l'ammoniaque H^6Az^2. Il convient donc de doubler les poids atomiques de l'hydrogène, du chlore, de l'azote, de façon à donner aux composés dont il s'agit les formules simples HO, HCl, H^3Az.

3° On doit admettre que les atomes hétérogènes s'unissent d'après les rapports les plus simples et il convient de donner aux poids atomiques une valeur telle qu'ils représentent ces rapports simples. Ainsi, lorsqu'un métal ne se combine avec l'oxygène qu'en une seule proportion, on doit supposer que cette combinaison a lieu *atome à atome*, à moins que l'isomorphisme n'indique le contraire, et lorsqu'un métal forme plusieurs combinaisons avec l'oxygène, c'est à la base la plus forte qu'il convient d'attribuer la composition d'un atome de métal pour un atome d'oxygène.

4° La somme de tous les poids atomiques d'un acide doit représenter le poids de cet acide qui sature une quantité de base renfermant 1 atome d'oxygène. Ainsi, 40 parties d'acide sulfurique saturent 111, 8 p. d'oxyde de plomb renfermant 8 d'oxygène (1 équivalent) et 103, 8 p. de plomb (un équivalent). Ces 40 parties représentent, par conséquent, la somme des équivalents d'oxygène ($24 = 3 \times 8$) et de soufre (16). 16 est donc l'équivalent du soufre, la formule de l'acide sulfurique étant SO^3. Ici la question de l'équivalence est très-nettement posée, à peu près dans les termes où M. Dumas l'avait fait dès 1828, dans le premier volume de son célèbre traité de chimie appliquée aux arts.

5° Il convient d'attribuer les mêmes formules aux combinaisons isomorphes ainsi qu'aux composés du même ordre que

1. On nommait alors HCl un atome d'acide chlorhydrique.

forment des corps simples très-voisins l'un de l'autre, tels que le cobalt et le nickel.

Nous allons examiner brièvement la valeur de ces arguments [1], nous réservant de développer dans le chapitre suivant quelques-uns des points qui seront indiqués ici.

1° Gmelin a eu raison de faire observer que le principe posé par Berzelius, de l'égalité du nombre d'atomes dans des volumes égaux de gaz ou de vapeur, souffrait des exceptions, et que par conséquent les poids de volumes égaux ne représentaient pas toujours les poids atomiques. Cela est accordé et admis. Mais quand il fait remarquer qu'un volume d'acide chlorhydrique ne renferme que la moitié du nombre d'atomes contenu dans un volume de chlore ou d'hydrogène, il confond évidemment les atomes avec les molécules. Nous admettons aujourd'hui que des volumes égaux de ces gaz renferment le même nombre de molécules et il n'est pas inutile de faire remarquer que, dans le cas présent, ils renferment aussi le même nombre d'atomes, ainsi que le montrent les formules suivantes :

$H^2 = 2$ vol.	$Cl^2 = 2$ vol.	$HCl = 2$ vol.
1 molécule d'hydrogène.	1 molécule de chlore.	1 molécule d'acide chlorhydrique.

2° Il n'est pas exact de dire que les petits atomes de Berzelius n'entrent dans aucune combinaison en nombres impairs. Si une molécule d'eau est représentée par la formule $H^2O = 2$ vol. une molécule d'acide chlorhydrique est représentée par la formule $HCl = 2$ vol., et une molécule d'ammoniaque par la formule $H^3Az = 2$ vol. Les formules doubles de Berzelius H^2Cl^2, et H^6Az^2 ne représentaient pas les vraies grandeurs moléculaires : elles étaient deux fois trop fortes et il convient de les diviser par deux, ainsi que Gerhardt l'a proposé le premier. Les petits atomes de Berzelius $H = 6{,}24$, $Cl = 221{,}3$ $Az = 88{,}5$ représentaient donc les vrais poids atomiques de ces éléments par rapport à l'oxygène $= 100$, et il y a entre ces nombres exactement les mêmes rapports qu'entre les nombres 1 ; 35, 5; 14; 16, par lesquels nous représentons aujourd'hui les poids atomiques de ces éléments.

3° Il est vrai de dire qu'en général les atomes hétérogènes s'unissent entre eux dans des rapports très-simples. C'est un

1. On n'a rien à objecter au dernier principe (n° 5) qui est respecté par toutes les notations.

fait que l'on constate si on se laisse guider, dans la fixation des poids atomiques et dans la construction des formules, non-seulement par les considérations chimiques, mais encore par les grandes lois physiques que nous avons exposées : loi des volumes, loi des chaleurs spécifiques, isomorphisme. Les considérations purement chimiques pourraient induire en erreur. Ainsi, il est inexact de dire que les bases fortes doivent toujours renfermer *un* atome de métal et *un* atome d'oxygène. La chaux, la baryte, la strontiane, l'oxyde cuivrique, l'oxyde mercurique, etc., renferment, il est vrai, un atome de métal et un atome d'oxygène; mais l'oxyde d'argent, qui est une base forte, renferme 2 atomes d'argent pour 1 atome d'oxygène, le poids atomique de l'argent étant fixé par la loi des chaleurs spécifiques. En ce qui concerne l'oxyde d'argent, on commet donc une erreur en invoquant l'analogie pour le rapprocher des oxydes précédents, sous le rapport de sa constitution atomique.

4° Le principe de l'équivalence invoqué par Dalton, Wollaston, Gay-Lussac, Gmelin, pour la fixation des équivalents (que Dalton et Gmelin appelaient poids atomiques) serait excellent si on pouvait l'appliquer rigoureusement soit aux éléments soit aux combinaisons. Mais nous savons aujourd'hui que tous les atomes ne s'équivalent pas et qu'il en est de même pour les molécules et pour les réactions qu'elles engendrent.

Les atomes diffèrent entre eux par leur valeur de combinaison ou de substitution, par leur *valence*, comme on dit, les molécules par leur état de condensation et leur capacité de saturation, les réactions par leur complexité plus ou moins grande. Comme nous le faisions remarquer plus haut en ce qui concerne les oxydes, il est impossible de jeter tout cela dans le même moule.

Pour en revenir au point précis de la discussion, il est impossible de considérer comme équivalentes, une molécule d'acide nitrique et une molécule d'acide phosphorique; et si, conformément à la règle indiquée par Gmelin, 14 est l'équivalent de l'azote par la raison que l'azotate d'argent renferme pour 108 d'argent 14 d'azote, 10, 5 devrait être l'équivalent du phosphore, car c'est le poids du phosphore contenu dans une quantité de phosphate d'argent renfermant 108 d'argent. Or, tous les chimistes admettent que l'équivalent du phosphore est 31, 4; mais alors il faut cesser de considérer comme équivalentes une molécule d'acide nitrique et une molécule d'acide phos-

phorique, car si la première sature une quantité d'oxyde d'argent renfermant 1 atome d'argent, la seconde sature une quantité d'oxyde d'argent qui en renferme 3. De fait, la découverte des acides polybasiques a embarrassé la théorie de l'équivalence : elle a montré que les molécules chimiques ne sont pas équivalentes, comme la loi de volumes avait montré que les atomes ne le sont pas. Au reste, Gmelin a bien senti qu'il y avait là une difficulté, car il mentionne les acides polybasiques comme formant une exception à la règle de l'équivalence. On dit quelquefois, je ne sais trop pourquoi, que les exceptions confirment la règle ; dans le cas présent elles sont devenues tellement nombreuses et tellement fortes qu'elles l'ont démolie. D'autres découvertes sont venues s'ajouter, en effet, à la découverte des acides polybasiques et ont modifié complétement les idées anciennes sur l'équivalence des molécules et des réactions. Mais ce n'est pas ici le lieu de développer ce point, et nous devons nous contenter d'ajouter une remarque qui nous paraît importante.

Seuls, Dalton et Gay-Lussac ont appliqué les vrais principes dans la fixation des équivalents. Dalton attribue au phosphore le poids atomique 10, 3 : c'est la quantité de phosphore qui se combine avec 1 d'hydrogène ; au carbone le poids atomique 4, 3 (au lieu de 6) : c'est la quantité de carbone qui s'unit à 1 d'hydrogène pour former l'hydrogène bicarboné. Gay-Lussac partait d'un autre point de vue. Considérant comme neutre le phosphate sodique ordinaire, il admettait dans ce sel 1 équivalent de base et par conséquent 1 équivalentde sodium. Il exprimait donc sa composition par la formule $PO^{2\frac{1}{2}}.NaO + Aq$ [1] et attribuait au phosphore le nombre proportionnel 15, 7. La quantité de phosphate neutre de soude qui est proportionnelle ou équivalente à une molécule d'azotate de soude AzO^5,NaO ou d'argent AzO^5,AgO ne doit renfermer, en effet, comme celles-ci, qu'un atome de métal.

1. $P = 15,7$; $O = 8$. A cette époque on ne tenait aucun compte de l'eau basique. Gay-Lussac a donc involontairement commis une erreur dans la fixation de l'équivalent de l'acide phosphorique. En effet, les quantités de phosphate de soude et d'azotate d'argent qui entrent en réaction et qui sont strictement équivalentes sont : $\frac{1}{3}(PO^4Na^2H)$ et AzO^3Ag, et la quantité de phosphore qui existe dans $\frac{1}{3}(PO^4Na^2H)$ est 10,5. C'est le nombre de Dalton.

Appliquant les mêmes principes dans d'autres cas, il écrivait l'oxyde ferreux FeO et l'oxyde ferrique $Fe^{\frac{2}{3}}O$.

Le sulfate ferreux SO^3, FeO, était strictement équivalent au sulfate ferrique SO^3, $Fe^{\frac{2}{3}}O$.

Berzelius au contraire, qui s'était enfin décidé à admettre l'existence des sesquioxydes, enseignait que ceux-ci s'unissent à 3 atomes (molécules) d'acide. Il représentait par conséquent les sulfates ferreux et ferriques par les formules SO^3,FeO et 3 SO^3, Fe^2O^3. N'est-il pas évident qu'il était moins conséquent que Gay-Lussac, et que ces formules ne représentent pas des quantités équivalentes? Ce n'est que par un étrange abus de langage, pour ne pas dire un vice de raisonnement, qu'on peut considérer comme équivalentes une molécule d'oxyde ferrique qui sature 3 molécules d'acide sulfurique, et une molécule d'oxyde ferreux qui n'en sature qu'une seule. Les formules analogues à celles des sulfates de sesquioxydes, des phosphates et de beaucoup d'autres combinaisons, que nous désignons aujourd'hui sous le nom de polyatomiques, révèlent donc de graves inconséquences dans la notation en équivalents et il faut bien choisir entre de telles inconséquences ou l'inconvénient plus fâcheux encore de dénaturer les réactions, en les ramenant à des proportions strictement équivalentes. Ce point sera développé dans le chapitre suivant.

La discussion qui précède montre suffisamment que les bases du système des équivalents chimiques et de la notation qui en dérive, telles que Dalton, Wollaston, Davy, Gay-Lussac, Gmelin les avait posées sont trop étroites pour soutenir l'édifice agrandi de la Chimie. Notre système actuel de poids atomiques et notre notation reposent sur des fondements plus larges. Pour les asseoir solidement, il a fallu des efforts multiples qui ont été soutenus avec persévérance, pendant trente ans.

CHAPITRE V

SYSTÈME ACTUEL DES POIDS ATOMIQUES

GERHARDT ET LAURENT. — M. CANNIZZARO.

I

La notation en équivalents, qui était celle des chimistes anglais et de Gay-Lussac, à laquelle Liebig s'était rallié, que Gmelin avait défendue en 1843, a conquis à l'époque dont nous parlons l'assentiment presque unanime des chimistes : on était frappé des exceptions que présentait la loi des volumes, telle qu'elle était interprétée alors, de la complication inutile que la conception des atomes doubles de Berzelius avait introduite dans un grand nombre de formules, et l'on se contentait des expressions plus simples que la notion des équivalents permettait de donner aux combinaisons et aux réactions chimiques. La loi des volumes était entièrement sacrifiée. Les équivalents de l'hydrogène, de l'azote, du chlore, etc., correspondaient à deux volumes, alors que celui de l'oxygène n'en formait qu'un. Les formules de l'eau HO de l'hydrogène sulfuré, HS, du protoxyde d'azote AzO, exprimaient deux volumes; celles de l'acide chlorhydrique HCl, de l'ammoniaque H^3Az, de l'hydrogène phosphoré PhH^3, etc., en représentaient quatre.

C'est Gerhardt qui releva le premier ces inconséquences

et qui ramena l'attention sur la nécessité de considérer comme équivalentes des quantités d'eau, d'ammoniaque, d'acide chlorhydrique, etc., correspondant à volumes égaux. Considérant l'eau H^2O comme formée de deux atomes ou volumes d'hydrogène et comme occupant deux volumes, si un atome d'hydrogène occupe un volume, il la compare à l'acide chlorhydrique HCl, formé de un atome ou volume d'hydrogène, et de un atome ou volume de chlore, et occupant 2 volumes, à l'ammoniaque AzH^3 formée de 1 atome (volume) d'azote, et de 3 atomes (volumes) d'hydrogène et occupant 2 volumes. De même les formules Az^2O, AzO, CO, CO^2, CH^4, C^2H^4, qui correspondent à deux volumes, représentent les molécules (Gerhardt disait encore équivalents) du protoxyde d'azote, du bioxyde d'azote, de l'oxyde de carbone, de l'acide carbonique, de l'hydrogène protocarboné, de l'hydrogène bicarboné. Les poids atomiques qui servent de base aux formules précédentes ne sont autres que ceux de Berzelius, savoir : $O = 100$, $H = 6{,}25$, $Az = 14$, $C = 75$. Mais les formules de l'acide chlorhydrique H^2Cl^2, de l'ammoniaque Az^2H^6, de l'hydrogène protocarboné C^2H^8, de l'hydrogène bicarboné C^4H^8, qu'avait employées Berzelius, sont dédoublées et ramenées à représenter 2 volumes : là est le vrai progrès.

Il n'est pas inutile de rappeler les considérations qui ont amené Gerhardt à proposer cette réforme de la notation de Berzelius.

Considérant une molécule d'eau comme formée de 2 atomes d'hydrogène et de 1 atome d'oxygène, et l'acide carbonique comme renfermant 1 atome de carbone et 2 atomes d'oxygène, il est frappé d'un fait, que lui avait révélé l'étude attentive des réactions de la chimie organique, savoir que, dans aucune de ces réactions, représentées par les formules et les équations usitées alors d'après Berzelius, il ne se dégage des quantités d'eau et d'acide carbonique correspondant à H^2O, et à CO^2, mais que les quantités formées ne sont jamais inférieures à celles qui correspondent aux formules doubles H^4O^2, et C^2O^4.

On peut en conclure, dit-il, qu'une erreur a été commise dans la construction des formules organiques, car il serait étrange qu'aucune réaction ne donnât lieu à la formation d'une seule molécule d'eau ou d'une seule molécule d'acide carbonique. L'erreur est celle-ci : les formules organiques sont deux

fois trop fortes et il convient de les dédoubler, comme il convient de réduire de moitié les poids atomiques des métaux. Ces deux choses sont corrélatives, et ce sont précisément les poids atomiques trop élevés, que Berzelius avait attribués aux métaux, qui ont valu aux composés organiques des formules deux fois trop fortes. Voici comment. Parmi les combinaisons organiques les mieux connues, on doit compter les acides : leur grandeur moléculaire est déterminée par leur capacité de saturation et l'on admet qu'une molécule d'un acide sature une molécule d'un oxyde basique, c'est-à-dire une quantité de base renfermant 1 atome de métal. Ainsi, pour prendre un exemple, comment a-t-on construit la formule de l'acide acétique? C'est en le combinant avec l'oxyde d'argent et en analysant l'acétate d'argent. Ce sel renfermant un atome d'argent, sa composition est représentée par la formule $C^4H^6AgO^4$, construite avec les poids atomiques C = 75, H = 6,25, O = 100 Ag = 1351,6 qui sont ceux de Berzelius. Mais si, dédoublant le poids atomique de l'argent, on fait Ag = 675,8 la formule précédente devient $C^4H^6Ag^2O^4$, et rien n'empêche de dédoubler celle-ci, car on doit admettre que l'acide acétique monobasique ne renferme dans ses sels qu'un seul atome de métal. Les vraies formules de l'acétate d'argent et de l'acide acétique sont donc $C^2H^3AgO^2$ et $C^2H^4O^2$.

Mais pourquoi convient-il de dédoubler ainsi les poids atomiques des métaux? Pour rendre leurs oxydes comparables à l'eau. Si cette dernière est formée de deux atomes d'hydrogène, il est rationnel d'attribuer aux protoxydes une composition analogue, et de les représenter par la formule M^2O, au lieu de MO. L'oxyde de potassium et l'oxyde d'argent étant donc K^2O,Ag^2O, les poids atomiques du potassium et de l'argent deviennent 245 — 687,5 [1], c'est-à-dire la moitié de ceux que leur attribuait Berzelius, les poids atomiques de l'hydrogène et de l'oxygène étant 6,25 et 100. Appliquant les mêmes considérations aux autres protoxydes, Gerhardt a dédoublé pareillement les poids atomiques des métaux qu'ils renferment. Nous verrons plus tard qu'en cela il est allé trop loin. Mais son raisonnement était parfaitement correct, en ce qui concerne l'acétate d'argent et rien n'était plus légitime que ce dédoublement de la formule

1. Le chiffre de 687,5 est déduit d'une détermination d'Erdmann et Marchand. Précis de Chimie organique, t. I, p. 54.

de l'acide acétique, dont il a démontré, le premier, l'inutile complication. Et ce changement en a commandé d'autres. Il est clair que les divers acides monobasiques, que l'alcool et ses congénères, que les éthers, les amides, etc., doivent être représentés par des formules qui soient en harmonie avec celle de l'acide acétique. De là une réforme importante dans la notation des composés organiques. Et cette réforme s'est étendue aux composés minéraux eux-mêmes. Pourquoi Berzelius avait-il représenté l'acide chlorhydrique par la formule H^2Cl^2. Parce que 100 étant le poids atomique de l'oxygène, cette quantité d'acide chlorhydrique était nécessaire pour saturer une molécule d'oxyde d'argent, renfermant 1351,6 d'argent et 100 d'oxygène. La formule H^2Cl^2 est donc en harmonie avec les formules KCl^2, $AgCl^2$, $PbCl^2$, qui représentent la composition des protochlorures. Mais en dédoublant les poids atomiques des métaux, on est conduit à attribuer à tous ces chlorures, les formules plus simples HCl, KCl, AgCl, PbCl.

La réforme que Gerhardt a introduite dans la notation impliquait certaines modifications dans les idées reçues concernant la constitution des sels. On ne peut plus dire maintenant qu'une molécule d'acétate d'argent renferme une molécule d'acide acétique anhydre et une molécule d'oxyde d'argent, ou que l'acide acétique hydraté renferme une molécule d'acide anhydre et une molécule d'eau. Les formules doubles se prêtaient à ces interprétations; les formules simples ne peuvent plus être dédoublées de cette façon-là. Si $C^4H^6Ag^2O^4$ peut se décomposer en $C^4H^6O^3 + Ag^2O$ et $C^4H^8O^4$ en $C^4H^6O^3 + H^2O$, on ne saurait découper les formules $C^2H^3AgO^2$ et $C^2H^4O^2$, de manière à en extraire de l'acide anhydre et de l'oxyde d'argent, ou de l'acide anhydre et de l'eau. Mais les rapports entre l'acide acétique et l'acétate d'argent n'en sont pas moins simples, et sont définis correctement, si l'on dit que l'acétate d'argent est de l'acide acétique, dans lequel un atome d'hydrogène est remplacé par un atome d'argent. La molécule d'acide acétique apparaît donc comme un groupement unique dans lequel un atome d'hydrogène, qu'on nomme basique, peut être remplacé par un atome de métal, comme, dans un ordre de faits différent, les trois autres atomes d'hydrogène peuvent être remplacés par 3 atomes de chlore.

C'était là une conséquence importante de la notation de Gerhardt, et j'ai cru devoir la relever en passant, car ces idées

sur la nature des sels ont été opposées, par ce grand esprit, aux idées dualistiques et sont en harmonie avec cette thèse que soutenaient à cette époque M. Dumas, Laurent et les partisans de la théorie des substitutions, savoir que les combinaisons chimiques forment un ensemble, un tout. C'est ce qu'on nommait alors, improprement peut-être, le système unitaire.

Mais revenons au point qui nous occupe. Je viens de nommer Laurent et je ne puis passer sous silence l'adhésion qu'il a donnée, le premier, au système des poids atomiques et à la notation de Gerhardt. Je crois utile de rappeler aussi quelques-unes des idées qu'il a émises à cette époque, comme se rattachant à cette notation.

Si l'oxyde de potassium est formé de 2 atomes de potassium et de 1 atome d'oxygène, la potasse caustique ou hydrate de potasse ne doit pas être envisagée comme renfermant les éléments de l'oxyde de potassium plus les éléments de l'eau. Sa molécule est comparable d'une part, à celle de l'oxyde de potassium, de l'autre à celle de l'eau elle-même, et dérive en quelque sorte de cette dernière par la substitution d'un atome de potassium à un atome d'hydrogène.

Ainsi, l'eau, la potasse et l'oxyde de potassium anhydre sont des composés du même ordre renfermant tous 1 seul atome d'oxygène combiné, soit à 2 atomes d'hydrogène, soit à 2 atomes de potassium, soit à un atome de potassium et à un atome d'hydrogène. Les hydrates métalliques sont donc des composés du même ordre que les oxydes, et l'on ne peut pas dire qu'ils renferment un oxyde anhydre plus de l'eau. Mais il existe aussi des hydrates et des oxydes organiques, et si l'on admet, dans l'alcool et dans l'éther, l'existence du groupe éthyle, ainsi nommé par Berzelius, on découvre entre l'eau, l'alcool et l'éther les mêmes relations qu'entre l'eau, la potasse et l'oxyde de potassium. L'alcool devient l'hydrate d'éthyle, et l'éther l'oxyde d'éthyle. Les formules suivantes dans lesquelles Et représente le groupe éthyle C^2H^5 font ressortir ces analogies.

H^2O	eau	H^2O	
KHO	hydrate de potassium	EtHO	alcool
K^2O	oxyde de potassium	Et^2O	éther

Plus tard, cette belle généralisation a été étendue aux acides par Gerhardt qui venait de faire la découverte des chlorures d'acides et des acides monobasiques anhydres. AcCl étant le

chlorure d'acétyle comparable au chlorure d'éthyle EtCl, et à l'acide chlorhydrique, on découvre entre l'acide acétique et l'acide acétique anhydre, des relations du même genre que celles qui existent entre l'alcool et l'éther. Les sels et les éthers de l'acide acétique, M. Williamson va le montrer, peuvent être ajoutés à cette table synoptique, qui va devenir le point de départ d'une conception célèbre, savoir : l'acide chlorhydrique et l'eau envisagés comme types.

HCl	acide chlorhydrique	H^2O	eau
EtCl	chlorure d'éthyle	AcHO	acide acétique
AcCl	chlorure d'acétyle	AcKO	acétate de potassium
KCl	chlorure de potassium	AcEtO	éther acétique
		Ac^2O	anhydride acétique

Ces vues qui résument les découvertes de M. Williamson sur l'éthérification et celles de Gerhardt sur les acides anhydres empruntent à la nouvelle notation leur forme simple et saisissante. Les molécules de tous les corps qu'on vient de nommer sont comparables, à la condition qu'on les représente conformément aux principes développés par Gerhardt, par des formules qui représentent les vraies grandeurs moléculaires. Et il est important de faire remarquer que toutes ces formules correspondent, pour les composés volatils, à 2 volumes de vapeur. « Nous dédoublons, dit-il, les formules organiques et minérales de manière à exprimer leur *équivalent* par 2 volumes. » Equivalent est mis à la place de molécule et l'on déduit de la proposition précédente cette conséquence que les molécules des composés gazeux ou volatils sont répandues en égal nombre dans volumes égaux de gaz ou de vapeurs. Voilà le thème d'Avogadro et d'Ampère, qui revient à l'horizon, comme une étoile dirigeante, après une longue éclipse. Et pourtant on ne peut pas dire qu'elle ait été pour Gerhardt, à cette époque du moins, un guide exclusif. Les considérations maîtresses qu'il a invoquées sont plutôt d'ordre purement chimique : ce sont celles que nous avons rappelées plus haut. Elles étaient justes et il s'est trouvé qu'elles concordaient avec une idée également juste et qui était tombée dans l'oubli. La distinction entre deux espèces de petites particules, molécules et atomes, qu'Avogadro et Ampère avaient introduite inutilement dans la science, que M. Dumas avait essayé de faire revivre dans sa Philosophie chimique, cette distinction était

peut-être faite dans l'esprit de Gerhardt, mais elle n'apparaissait pas encore dans son langage. Le mot équivalent était tantôt synonyme du terme molécule, tantôt des mots atome ou volume. Citons textuellement. « D'après cela, dit-il, à la page 51 de son Précis, *volumes*, *atomes*, *équivalents*, deviennent synonymes pour les corps simples. Il résulte aussi de là que les *densités des gaz simples sont proportionnelles à leurs équivalents.* » Ces propositions n'étaient pas nouvelles, mais elles étaient inexactes. Plus tard, ces incorrections disparaîtront et la distinction entre les atomes et les molécules va apparaître clairement dans le classique « Traité de Chimie organique ».

Le système de poids atomiques de Gerhardt, immédiatement adopté par Laurent, a conquis peu à peu l'assentiment d'un grand nombre de chimistes. Ses travaux sur la théorie des types, la découverte des anhydrides et des chlorures des acides gras monobasiques, avaient donné à l'auteur une grande autorité, qui a bien peu profité à sa personne, mais qui restera toujours attachée à son nom. La simplicité de la nouvelle notation prêtait d'ailleurs une grande clarté à l'exposé des nouveaux faits et des nouvelles idées. En Angleterre, MM. Williamson, Odling, Brodie, Frankland, Hofmann, Gladstone, Roscoe et d'autres se sont ralliés successivement à cette notation. La jeune École allemande à la tête de laquelle MM. Kekulé et Baeyer débutaient alors avec éclat, l'adopta pour ainsi dire d'emblée, comme l'ont fait la plupart des chimistes russes et italiens. En France, M. Chancel s'en était toujours servi et je l'ai fait moi-même dans le mémoire où j'ai exposé mes travaux sur les glycols, en 1858.

II

Pourtant à partir de l'année même que je viens de mentionner, un changement important y a été introduit. M. Cannizzaro a proposé de doubler de nouveau les poids atomiques d'un grand nombre de métaux. Il nous reste à exposer les faits et à indiquer la marche des idées qui ont rendu légitime la réforme introduite par l'illustre savant italien et sanctionnée aujourd'hui par l'assentiment presque unanime des chimistes.

Les poids atomiques de Gerhardt n'étaient pas de vrais

équivalents, et les molécules qui occupent le même volume à l'état gazeux ne sont pas toutes des combinaisons du même degré ou du même ordre. Aussi bien, Gerhardt rapportera-t-il plus tard ces combinaisons à trois types différents, le type hydrogène ou acide chlorhydrique, le type eau, le type ammoniaque. Cette idée que les molécules des combinaisons chimiques diffèrent entre elles par leur type, c'est-à-dire par leur degré de complication ou par leur mode de condensation (ce que les découvertes de Gay-Lussac avaient d'ailleurs appris) et que, par conséquent, les molécules appartenant à divers types ne sont pas strictement équivalentes, cette idée va faire son chemin dans la science. A vrai dire, elle n'était pas alors entièrement nouvelle : depuis qu'on admettait l'existence des sesquioxydes tels que l'alumine et l'oxyde ferrique, on savait que leur capacité de saturation était trois fois plus forte que celle des protoxydes : les sesquioxydes sont des bases polyacides. D'un autre côté, Graham avait déjà fait la grande découverte des acides polybasiques.

Mais bientôt d'autres faits sont venus s'ajouter aux précédents et ont introduit dans la science, sinon le fait du moins la notion clairement définie des combinaisons polyatomiques. Ce sont d'abord les travaux de M. Berthelot sur la glycérine, travaux qui ont fait connaître un si grand nombre de résultats importants, auxquels je crois avoir donné le premier leur vraie interprétation, dans l'ordre d'idées qui nous occupe. Mentionnons encore les travaux de M. Berthelot sur les sucres et mes propres recherches sur les radicaux et sur les glycols, recherches dans lesquelles je me suis efforcé de définir le rôle des radicaux dans les combinaisons polyatomiques

Tous ces travaux ont introduit dans la science cette idée que toutes les molécules chimiques ne sont pas équivalentes entre elles, en ce qui concerne leur complication moléculaire ou, comme on disait alors, « le degré de condensation que la matière y affecte [1]. » Pour marquer les différences qu'elles présentent sous ce rapport, on les rapportait à des types plus ou moins condensés. Ainsi, pour en prendre quelques exemples, on représentait par les formules suivantes la constitution des acides nitrique, sulfurique, phosphorique, acétique, oxalique :

1. *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIV, p. 308.

TYPE $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$	TYPE $\left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$	TYPE $\left.\begin{matrix}H^3\\H^3\end{matrix}\right\}O^3$
$\left.\begin{matrix}(AzO^2)'\\H\end{matrix}\right\}O$ Acide nitrique.	$\left.\begin{matrix}(SO^2)''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$ Acide sulfurique.	$\left.\begin{matrix}(PhO)'''\\H^3\end{matrix}\right\}O^3$ Acide phosphorique.
$\left.\begin{matrix}(C^2H^3O)'\\H\end{matrix}\right\}O$ Acide acétique.	$\left.\begin{matrix}(C^2O^2)''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$ Acide oxalique.	»

Des formules analogues représentaient la constitution et la complication croissante des molécules de la potasse et de l'hydrate ferrique, par exemple, et de celles de l'alcool, du glycol et de la glycérine.

TYPE $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$	TYPE $\left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$	TYPE $\left.\begin{matrix}H^3\\H^3\end{matrix}\right\}O^3$
$\left.\begin{matrix}K''\\H\end{matrix}\right\}O$ Potasse.	»	$\left.\begin{matrix}Fe'''\\H^3\end{matrix}\right\}O^3$ Hydrate ferrique.
$\left.\begin{matrix}(C^2H^5)'\\H\end{matrix}\right\}O$ Alcool.	$\left.\begin{matrix}(C^2H^4)''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$ Glycol.	$\left.\begin{matrix}(C^3H^5)'''\\H^3\end{matrix}\right\}O^3$ Glycérine.

Ces formules typiques avaient un avantage. Elles indiquaient clairement ce fait que, non-seulement les radicaux inorganiques ou organiques, mais encore les corps simples eux-mêmes sont capables de se substituer à 1, 2 ou 3 atomes d'hydrogène et diffèrent par conséquent par leur valeur de substitution. On a donc distingué des radicaux monoatomiques, diatomiques, triatomiques, etc. Et comme ces radicaux ne sont en quelque sorte que les représentants des éléments eux-mêmes, on a étendu la même distinction à ces derniers. Plus loin, nous aurons à développer cette idée, que la valeur de combinaison ou de substitution dont les radicaux sont doués est essentiellement liée à celle des éléments qu'ils renferment. Mais pour le moment nous nous contentons de faire remarquer que dans le tableau précédent il existe une lacune entre la potasse qui renferme du potassium monoatomique, et l'hydrate ferrique qui renferme du fer triatomique [1]. Cette lacune a pu être lar-

1. La formule $\left.\begin{matrix}Fe'''\\H^3\end{matrix}\right\}O^3$ qui a été proposée par M. Odling exprime clairement cette idée du fer triatomique. Fe''' y tient la place de H^3 dans 3 molécules d'eau $\left.\begin{matrix}H^3\\H^3\end{matrix}\right\}O^3$.

gement comblée, grâce à M. Cannizzaro. Cet éminent chimiste a doublé les poids atomiques d'un grand nombre de métaux pour les mettre en harmonie avec la loi de Dulong et Petit et avec la loi d'Avogadro. On a donc envisagé ces métaux comme diatomiques; leurs oxydes sont devenus RO. Leurs hydrates $\left.\begin{matrix} R'' \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2$ répondaient aux hydrates des radicaux diatomiques, par exemple à l'hydrate éthylénique ou glycol qui figure dans le tableau précédent. On ne saurait méconnaître ici l'influence qu'ont exercée les découvertes de la chimie organique et l'interprétation qu'on leur a donnée sur les conceptions générales de la chimie et même sur les progrès de la chimie minérale. Nous reviendrons sur ce point en traitant de l'atomicité.

Nous donnons ici la liste des poids atomiques aujourd'hui adoptés par la plupart des chimistes. Et pour qu'on puisse juger des changements que les nouvelles découvertes et les progrès de la théorie ont successivement introduits dans le système des poids atomiques, nous avons marqué, dans le tableau suivant, les noms des corps simples de signes distinctifs. Ceux qui sont imprimés en *italique* représentent les éléments auxquels Berzelius et Gerhardt avaient attribué les mêmes poids atomiques et qui les ont gardés; ceux qui sont marqués d'une astérisque ont conservé les poids atomiques de Gerhardt; enfin ceux qui sont marqués de deux astérisques sont les métaux dont les poids atomiques avaient été dédoublés par Gerhardt et doublés de nouveau par M. Cannizzaro, ces nombres doubles étant d'ailleurs ceux de Berzelius (voir p. 46).

	Symboles.	Poids atomiques.
Hydrogène	H	1
—	—	—
Aluminium *	Al	27.5
Antimoine *	Sb	122
Argent *	Ag	108 [1]
Arsenic	As	74.9 (75)
Azote	Az	14.044
Baryum **	Ba	137.2
Bismuth **	Bi	210

1. Nous avons maintenu à l'argent le poids atomique 108, en nous fondant sur une observation récente de M. Dumas; M. Stas avait indiqué le chiffre 107.93. Les poids atomiques du chlore, du brome et de l'iode, étant sous la dépendance de celui de l'argent, nous avons pareillement maintenu les nombres ronds 35.5; 80; 127 pour ces poids atomiques.

	Symboles.	Poids atomiques.
Bore *	Bo	11
Brome	Br	80
Cadmium **	Cd	111.6
Calcium **	Ca	39.9
Carbone	C	12
Césium	Ce	132.15
Chlore	Cl	35.5
Chrome	Cr	52.4
Cobalt **	Co	58.6
Cuivre **	Cu	63.3
Didymium	Di	147 (?)
Erbium	Er	170.6
Etain **	Sn	117.8
Fer **	Fe	55.9
Fluor	Fl	19.1
Gallium	Ga	69.9
Glucinium	G	9.25
Indium	In	113.4
Iode	I	127
Iridium **	Ir	196.7
Lanthane	La	92
Lithium *	Li	7.022
Magnésium **	Mg	24
Manganèse **	Mn	54.8
Mercure **	Hg	200
Molybdène **	Mo	95.8
Nickel **	Ni	58.6
Niobium	Nb	94
Or **	Au	196.2
Osmium **	Os	198.6
Oxygène	O	15.96 (16)
Palladium **	Pd	106.2
Phosphore	Ph	31
Platine **	Pt	196.7
Plomb **	Pb	206.4
Potassium *	K	39.137
Rhodium **	Rh	104.2
Rubidium *	Rb	85.2
Ruthénium	Ru	103.5
Sélénium	Se	78
Silicium *	Si	28
Sodium *	Na	23.043
Soufre	S	31.98 (32)
Strontium **	Sr	87.2
Tantale	Ta	182
Tellure	Te	128
Thallium	Tl	203.6
Thorium	Th	233.9
Titane **	Ti	48
Tungstène **	W	184
Uranium	U	120

	Symboles.	Poids atomiques.
Vanadium	Va	51.2
Yttrium	Y	89.6
Zinc **	Zn	64.9
Zirconium	Zr	90

Les limites que nous nous sommes imposées dans la rédaction de cet écrit, ne nous permettent pas de mentionner les méthodes qui ont servi à fixer, dans chaque cas particulier, les poids atomiques inscrits dans le tableau précédent. Nous renvoyons pour ces détails à l'article « poids atomiques » du Dictionnaire de chimie pure et appliquée.

On appelle surtout l'attention du lecteur sur les méthodes qu'a employées M. Stas pour la fixation des poids atomiques de l'oxygène, du soufre, du chlore, du brome, de l'iode, de l'azote, du potassium, du sodium, du lithium, de l'argent, et qui ont donné des résultats dont l'exactitude n'a pas été surpassée. Il convient aussi de rendre hommage aux travaux et aux analyses de M. Marignac, et d'associer les noms des deux savants qu'on vient de citer au grand nom de Berzelius. Pour nous, laissant de côté la question de chimie pratique que nous venons d'indiquer, nous allons aborder la discussion théorique, propre à justifier le nouveau système de poids atomiques.

Nous essayerons de démontrer que les poids atomiques indiqués dans le tableau précédent sont en harmonie : 1° avec la loi d'Avogadro et d'Ampère; 2° avec la loi de Dulong et Petit; 3° avec la loi de l'isomorphisme. Nous montrerons ensuite, dans un chapitre spécial, que les propriétés physiques et chimiques des éléments sont sous la dépendance des poids atomiques; nous prouverons enfin que la notation qui dérive du système actuel des poids atomiques attribue aux combinaisons leur vraie grandeur moléculaire, et permet de représenter d'une manière correcte les réactions chimiques.

III

LE NOUVEAU SYSTÈME DE POIDS ATOMIQUES S'APPUIE SUR LA LOI DES VOLUMES ET EST EN HARMONIE AVEC L'HYPOTHÈSE D'AVOGADRO ET D'AMPÈRE.

On peut énoncer de la manière suivante ce qu'on nomme généralement la « loi » d'Avogadro et d'Ampère : *volumes*

égaux des gaz ou des vapeurs[1] *renferment le même nombre de molécules*. Il y a dans cet énoncé deux choses, un ensemble de faits et une hypothèse.

Les faits sont une conséquence ou plutôt un développement des lois de Gay-Lussac.

Gay-Lussac a démontré : 1° que les gaz se combinent suivant des rapports volumétriques simples; 2° qu'il existe un rapport simple entre les volumes des gaz composants et celui du produit de la combinaison. A ces deux lois on peut en ajouter une troisième : il existe un rapport très-simple entre les volumes de tous les gaz composés ainsi formés, et l'*hypothèse* d'Avogadro et d'Ampère consiste à dire que tous ces gaz composés occupent le même volume, et que la matière ainsi condensée, sous le même volume, représente précisément les dernières particules des corps composés, c'est-à-dire les molécules. Expliquons-nous :

2 vol. d'hydrogène	+	1 vol. d'oxygène	forment	2 vol.	d'eau.
2 vol. de chlore	+	1 vol. —	—	2 vol.	d'anhydride hypochloreux.
2 vol. d'azote	+	1 vol. —	—	2 vol.	de protoxyde d'azote.
1 vol. —	+	1 vol. —	—	2 vol.	de bioxyde d'azote.
1 vol. de chlore	+	1 vol. d'hydrogène	—	2 vol.	d'acide chlorhydrique.
1 vol. d'azote	+	3 vol. —	—	2 vol.	d'ammoniaque.
1 vol. d'ox. de carb.	+	1 vol. de chlore	—	1 vol.	de gaz chloroxycarbonique.
1 vol. d'éthylène	+	1 vol. —	—	1 vol.	de chlorure d'éthylène.

Les deux lois de Gay-Lussac se dégagent clairement ici (voir page 25), de même que la troisième loi des volumes. Entre les volumes des gaz composés, il existe le rapport très-simple 2 : 1. L'hypothèse d'Avogadro et d'Ampère consiste à dire : ce rapport est plus simple encore, il est 2 : 2, car la plus petite quantité ou la dernière particule de gaz chloroxycarbonique et de chlorure d'éthylène qui puisse se former n'occupe pas 1 volume, mais bien 2 volumes. Hypothèse si vous voulez, mais hypothèse bien facile à justifier, car l'expérience démontre que la plus petite quantité d'oxyde de carbone qui entre en réaction occupe deux volumes, lesquels renferment un seul volume d'oxygène; elle démontre en outre que la dernière particule ou la molécule de gaz chloroxycarbonique correspond à la dernière particule ou à la molécule d'acide carbonique, laquelle occupe deux volumes.

Ces considérations s'appliquent au chlorure d'éthylène et à

1. Pris dans les mêmes conditions de température et de pression.

d'autres composés. En conséquence, il convient d'exprimer de la façon suivante la formation du gaz chloroxycarbonique et du chlorure d'éthylène :

2 vol. d'oxyde de carbone	+	2 vol. de chlore	=	2 vol. de gaz chloroxycarbonique.
2 vol. d'éthylène	+	2 vol. —	=	2 vol. de chlorure d'éthylène.

Les 2 volumes ainsi formés représentent les molécules des gaz ou des vapeurs et nous sommes ainsi conduits à donner la forme suivante à l'énoncé de la loi d'Avogadro et d'Ampère.

Les molécules des combinaisons gazeuses ou volatiles sans décomposition occupent deux volumes de vapeur, si un atome d'hydrogène occupe 1 volume. Pour l'immense majorité des combinaisons volatiles, cette proposition ne souffre aucune contradiction, à la condition qu'on attribue à ces combinaisons leurs vrais poids moléculaires.

Les preuves sont ici tellement abondantes qu'il est impossible de citer tous les exemples, et qu'on devra se borner à indiquer les catégories de combinaisons qui obéissent à la loi dont il s'agit.

L'eau et ses analogues, l'hydrogène sulfuré, etc.	H^2O	= 2 vol.
L'acide chlorhydrique et ses analogues.	HCl	= 2 vol.
L'ammoniaque et ses analogues minéraux organiques ; les ammoniaques substituées ; les radicaux organo-métalliques du type RX^3.	H^3Az	= 2 vol.
Les oxydes et anhydrides du chlore, de l'azote, du soufre, du carbone.	Cl^2O	= 2 vol.
	ClO^2	= 2 vol.
	Az^2O	= 2 vol.
	AzO	= 2 vol.
	AzO^2	= 2 vol.
	SO^2	= 2 vol.
	SO^3	= 2 vol.
	CO	= 2 vol.
	CO^2	= 2 vol.
	COS	= 2 vol.
Tous les carbures d'hydrogène.	CH^4	= 2 vol.
	C^2H^4	= 2 vol.
	C^2H^6	= 2 vol.
	C^2H^2	= 2 vol.
	C^6H^6	= 2 vol.
	$C^{10}H^8$	= 2 vol.
	$C^{10}H^{16}$	= 2 vol.
	$C^{14}H^{10}$	= 2 vol.

Les chlorures, bromures, iodures des métalloïdes et des métaux.		$BoCl^3$	= 2 vol.
		$SiCl^4$	= 2 vol.
		$PhCl^3$	= 2 vol.
		$PhCl^5$	= 2 vol.
		$AsCl^3$	= 2 vol.
		$SbCl^3$	= 2 vol.
		$PhOCl^3$	= 2 vol.
		CCl^4	= 2 vol.
		$COCl^2$	= 2 vol.
		$HgCl^2$	= 2 vol.
		$SiCl^4$	= 2 vol.
		$SnCl^4$	= 2 vol.
		Al^2Cl^6	= 2 vol.
		Fe^2Cl^6	= 2 vol. etc. etc.
Le sulfure mercurique.		HgS	= 2 vol.
Les alcools, glycols, phénols		C^2H^6O	= 2 vol.
Leurs anhydrides, tels que :	l'oxyde d'éthyle.	$(C^2H^5)^2O$	= 2 vol.
	l'oxyde d'éthylène.	C^2H^4O	= 2 vol.
Les aldéhydes et acétones	l'aldéhyde	C^2H^4O	= 2 vol.
	l'acétone	C^3H^6O	= 2 vol.
Les acides organiques, tels que l'acide acétique		$C^2H^4O^2$	= 2 vol.
Leurs anhydrides	anhydride acétique	$C^4H^6O^3$	= 2 vol.
	anhydride succinique	$C^4H^4O^3$	= 2 vol.
Leurs éthers, tels que :	acétate d'éthyle	$C^2H^3O^2(C^2H^5)$	= 2 vol.
	acétate d'éthylène	$(C^2H^3O^2)^2C^2H^4$	= 2 vol.
	oxalate d'éthyle	$C^2O^4(C^2H^5)^2$	= 2 vol. etc, etc.

Ce tableau est sans doute très-sommaire, mais il embrasse, comme on voit, une multitude immense de combinaisons minérales et organiques, et il est difficile de concevoir qu'en présence d'une telle richesse de faits et de preuves accumulées par les travaux des cinquante dernières années quelques chimistes refusent encore ou hésitent à accorder créance à la loi d'Avogadro et d'Ampère. C'est en vain qu'ils invoquent quelques cas qui y font exception, en apparence seulement, et que nous allons citer et discuter plus loin. De fait, il est bien permis de dire que les autres lois physiques et chimiques que nous avons indiquées, la loi de Dulong et Petit, celle de l'isomorphisme ne reposent pas sur un ensemble aussi imposant de faits et par conséquent sur une base plus solide, que la loi d'Avogadro et d'Ampère.

Lorsqu'une idée théorique est juste, les exceptions qu'on constate d'abord s'évanouissent une à une, soit à la suite de nouvelles observations plus exactes que les anciennes, soit par une interprétation plus correcte des faits. Et il arrive quelquefois que ces exceptions donnent lieu à des développements intéressants de la théorie et à une généralisation plus large.

Il en a été ainsi dans le cas qui nous occupe : il faut le démontrer maintenant.

1° On représentait il y a trente ans l'éther ordinaire par la formule C^4H^5O qui répondait à 2 volumes alors que la formule de l'alcool C^4H^5O,HO correspondait à 4 volumes de vapeur. C'était une exception à la loi des volumes. M. Williamson est venu, et a fait voir que l'ancienne formule de l'éther devait être doublée. Cette formule doublée $C^8H^{10}O^2$, qui devient dans la nouvelle notation $C^4H^{10}O$, correspond à celle de l'alcool C^2H^6O, toutes deux exprimant 2 vol. de vapeur. Inutile d'insister sur les preuves que M. Williamson a données dans son travail magistral et que tous les chimistes se rappellent, savoir : l'existence d'éthers mixtes et la concordance parfaite entre les propriétés physiques de ces éthers et celles de l'éther ordinaire, à la condition que celui-ci soit envisagé comme une molécule double de la forme $(C^2H^5)^2O$.

2° D'après la notation de Gerhardt, qui s'applique encore aujourd'hui aux composés organiques, les hydrates monoatomiques ne renferment pas les éléments de l'eau ; ils contiennent seulement le reste OH. Ainsi l'acide acétique est l'hydrate d'acétyle C^2H^3O,OH et l'on voit qu'il est impossible de séparer de cette formule les éléments de l'eau H^2O, comme on pouvait le faire dans l'ancienne formule de Berzelius $C^4H^8O^4 = C^4H^6O^3,H^2O$ ou dans la formule en équivalents $C^4H^4O^4 = C^4H^3O^3,HO$. Gerhardt avait donc pensé que les anhydrides des acides monobasiques ne pouvaient pas exister et il eut la singulière fortune de les découvrir lui-même. Mais il démontra en même temps, confirmation éclatante de ses idées et de ses formules, que pour pouvoir perdre de l'eau, les molécules d'acide acétique sont obligées de se mettre deux à deux, l'une de ces molécules fournissant un atome d'hydrogène, l'autre un reste OH [1]. L'anhydride formé $(C^2H^3O)^2O$ ou l'oxyde d'acétyle répond à 2 vol. de vapeur.

3° Une chose analogue est arrivée pour les carbures d'hydrogène, qu'on désignait sous le nom de radicaux alcooliques, le méthyle, l'éthyle, etc. Ce sont des êtres imaginaires, disaient Laurent et Gerhardt, et ils ne sauraient exister à l'état libre.

1 Voici l'équation qui exprime cette déshydratation de l'acide acétique.

$$\begin{matrix} C^2H^3O.OH \\ C^2H^3O.OH \end{matrix} = H^2O + \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^3O \end{matrix}\right\} O$$

2 molécules d'acide acétique. anhydride acétique.

MM. Kolbe et Frankland les ont isolés. Mais on a démontré que leurs formules devaient être doublées[1]. L'éthyle libre ne renferme pas 2 atomes de carbone et 5 atomes d'hydrogène, comme le groupe C^2H^5 dans l'hydrate d'éthyle ou alcool $C^2H^5.OH$, mais bien $C^4H^{10} = (C^2H^5)^2$ et cette formule doublée correspond à 2 vol. de vapeur.

Il résulte de ce qui précède que les poids moléculaires des composés volatils sont rigoureusement donnés par les densités. Et si l'on rapporte ces densités à celle de l'hydrogène prise pour unité, il suffit de multiplier les chiffres obtenus par 2 pour avoir les poids des molécules comparés à celui d'un atome d'hydrogène = 1. Ceci est une règle générale. La densité rapportée à l'hydrogène, c'est le poids de 1 volume. Les poids moléculaires sont les poids de 2 volumes, car les molécules occupent deux volumes, si un atome d'hydrogène en occupe un : il faut donc multiplier les densités par 2 pour avoir les poids moléculaires.

Les poids atomiques d'un certain nombre de métalloïdes et de métaux se déduisent des poids moléculaires. Ainsi les poids atomiques du phosphore, de l'arsenic, de l'antimoine, du carbone, du silicium, du titane, de l'étain, du mercure, du plomb peuvent être déduits des poids moléculaires, des chlorures ou des éthylures correspondants. Prenons quelques exemples.

Le poids moléculaire du chlorure de silicium (donné par sa double densité de vapeur) est 170 et l'analyse démontre que 170 de chlorure de silicium renferment $142 = 4 \times 35,5$ de chlore et 28 de silicium. La densité de vapeur et l'analyse du chlorure de silicium assignent donc à ce corps la formule $SiCl^4$ et au silicium le poids atomique 28, car on a lieu de croire qu'une molécule de chlorure de silicium ne renferme qu'un seul atome de silicium.

La double densité du zinc-éthyle en vapeur est $= 123$ si la densité de l'hydrogène est $= 1$: or l'analyse montre que ces 123 de zinc-éthyle renferment deux groupes éthyliques qui pèsent 58 et 65 de zinc. 65 est le poids atomique du zinc, la formule $Zn(C^2H^5)^2$ exprimant la composition du zinc-éthyle. Le chiffre 65 (64.9) est d'ailleurs confirmé par la loi des chaleurs spécifiques.

1. *Mémoire sur une nouvelle classe de radicaux organiques, Ann. de Chim. et de Physique.* 3e sér., t. XLIV, p. 275.

Le poids moléculaire du chlorure mercurique, déduit de sa densité de vapeur est 271 et l'analyse démontre que ces 271 de chlorure mercurique renferment $2 \times 35{,}5 = 71$ de chlore et 200 de mercure. D'après cela, la composition la plus simple qu'on puisse attribuer au chlorure mercurique est représentée par la formule $HgCl^2$, Hg étant un atome de mercure. Le poids atomique du mercure est ainsi fixé à 200, chiffre qui s'accorde avec la loi des chaleurs spécifiques.

D'après les expériences classiques de MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost, la densité de vapeur du chlorure ferrique assigne à ce composé le poids moléculaire 325. Or, 325 de chlorure ferrique renferment $213 = 6 \times 35{,}5$ de chlore et 112 (111,8) de fer. Ces 112 représentent-ils le poids de un ou de plusieurs atomes de fer? Ici ce n'est plus, comme dans les cas précédents, l'hypothèse la plus simple qui est la bonne. La loi des chaleurs spécifiques attribuant au fer le poids atomique 56 (55,9), nous devons admettre que le chlorure ferrique renferme 2 at. de fer et 6 at. de chlore, et que sa composition est représentée par la formule Fe^2Cl^6.

Ces exemples mettent en lumière le parti que l'on peut tirer de la loi d'Avogadro el d'Ampère pour la détermination des poids moléculaires et pour la fixation des poids atomiques.

On voit aussi quel secours apporte aux chimistes la loi de Dulong et Petit, lorsqu'il s'agit de choisir entre plusieurs formules moléculaires, pour une combinaison donnée, et, par conséquent, entre plusieurs poids atomiques, pour un même élément.

Les considérations qui viennent d'être présentées s'appliquent à une foule de cas. On en trouvera la preuve en consultant le tableau suivant [1] qui montre le parti qu'on peut tirer de la loi des volumes, d'abord pour la détermination des poids moléculaires et subsidiairement pour celle des poids atomiques. Les densités expérimentales consignées dans la troisième colonne sont rapportées à celle de l'air prise pour unité. Pour les rapporter à la densité de l'hydrogène, il suffit de les multiplier par le coefficient 14,44 qui exprime le rapport de la densité de l'air à celle de l'hydrogène. Les chiffres qui figurent

1. Il est extrait d'un tableau plus complet que j'ai donné dans mes Leçons de philosophie chimique, 1864, Hachette.

dans la quatrième colonne expriment les doubles densités par rapport à l'hydrogène, par conséquent le poids de 2 volumes, si 1 exprime le poids de 1 volume d'hydrogène. On les a obtenus en multipliant les densités par 28,88. Ils se confondent avec les poids moléculaires indiqués dans la cinquième colonne. La sixième enfin[1] indique la composition moléculaire : elle donne les poids des éléments contenus dans la molécule et, par conséquent, les poids atomiques, ou, dans quelques cas, un multiple de ces poids. (Voir la discussion relative au poids atomique du fer, page 76.) Les poids atomiques ainsi déduits des poids moléculaires sont imprimés en chiffres gras.

NOMS DES CORPS.	FORMULES.	DENSITÉS RAPPORTÉES A L'AIR.	Doubles densités rapportées à l'hydrogène. (Poids de 2 vol.)	POIDS MOLÉCULAIRES.	COMPOSITION DE LA MOLÉCULE.
Eau.	H^2O = 2 vol.	0.6235	18.0	18	**16** d'oxygène. 2 d'hydrogène.
Hydrogène sulfuré.	H^2S = 2 vol.	1.1912	34.4	34	**32** de soufre. 2 d'hydrogène.
Gaz sulfureux.	SO^2 = 2 vol.	2.247	64.9	64	**32** de soufre. 32 = 2 × 16 d'oxygène.
Anhydride sulfurique.	SO^3 = 2 vol.	2.763	79.8	80	**32** de soufre. 48 = 3 × 16 d'oxygène.
Anhydride sélénieux.	SeO^2 = 2 vol.	4.03	116	111	**79** de sélénium. 32 = 2 × 16 d'oxygène.
Acide chlorhydrique.	HCl = 2 vol.	1.247	36.0	36.5	**35.5** de chlore. 1 d'hydrogène.
Chlorure de méthyle.	CH^3Cl = 2 vol.	1.736	50.1	50.5	**35.5** de chlore. 12 de carbone. 3 = 3 × 1 d'hydrogène.
Bromure de méthyle.	CH^3Br = 2 vol.	3.253	93.9	95	**80** de brome. 12 de carbone. 3 = 3 × 1 d'hydrogène.
Acide iodhydrique.	HI = 2 vol.	4.443	128	128	**127** d'iode. 1 d'hydrogène.
Iodure de méthyle.	CH^3I = 2 vol.	4.883	141	142	**127** d'iode. 12 de carbone. 3 = 3 × 1 d'hydrogène.
Fluorure de méthyle.	CH^3Fl = 2 vol.	1.186	34.3	34.1	**19.1** de fluor. 11 de carbone. 3 = 3 × 1 d'hydrogène.
Protoxyde d'azote.	Az^2O = 2 vol.	1.527	44.1	44	28 = 2 × **14** d'azote. 16 d'oxygène.
Bioxyde d'azote.	AzO = 2 vol.	1.038	29.98	30	**14** d'azote. 16 d'oxygène.
Ammoniaque.	AzH^3 = 2 vol.	0.591	17.07	17	**14** d'azote. 3 = 3 × 1 d'hydrogène.
Méthylamine.	CH^5Az = 2 vol.	1.08	31 19	31	**14** d'azote. 12 de carbone. 5 = 5 × 1 d'hydrogène.
Hydrogène phosphoré.	PH^3 = 2 vol.	1.184	34.2	34	**31** de phosphore. 3 = 3 × 1 d'hydrogène.

1. Je l'ai ajoutée à l'exemple de M. Lothar Meyer.

NOMS DES CORPS.	FORMULES.	DENSITÉS RAPPORTÉES A L'AIR.	Doubles densités rapportées à l'hydrogène. (Poids de 2 vol.)	POIDS MOLÉCULAIRES.	COMPOSITION DE LA MOLÉCULE.
Protochlorure de phosphore.	PCl^3 = 2 vol.	4.742	136.9	137.5	31 de phosphore. 106.5 = 3 × 35.5 de chl.
Oxychlorure de phosphore.	$POCl^3$ = 2 vol.	5.3	153.1	153.5	31 de phosphore. 16 d'oxygène. 106.5 = 3 × 35.5 de chl.
Hydrogène arsénié.	H^3As = 2 vol.	2.695	77.8	78	75 d'arsenic. 3 = × d'hydrogène.
Chlorure d'arsenic.	Cl^3As = 2 vol.	6.3006	181.9	181.5	75 d'arsenic. 106.5 = × 35.5 de chl.
Iodure d'arsenic.	I^3As = 2 vol.	16.15	464.9	456	75 d'arsenic. 381 = 3 × 127 d'iode.
Triéthylarsine.	$(C^2H^5)^3As$ = 2 vol.	4.61	162	162	75 d'arsenic. 72 = 6 × 12 de carbone. 15 = 15 × 1 d'hydrogène.
Gaz des marais.	CH^4 = 2 vol.	0.559	16.1	16	12 de carbone. 4 = 4 × d'hydrogène.
Chlorure de carbone.	CCl^4 = 2 vol.	5.415	156.4	154	12 de carbone. 142 = × 35.5 de chlore.
Oxyde de carbone.	CO = 2 vol.	0.967	27.9	28	12 de carbone. 16 d'oxygène.
Gaz carbonique.	CO^2 = 2 vol.	1.529	44.1	44	12 de carbone. 32 = 2 × 16 d'oxygène.
Gaz chloroxycarbonique.	$COCl^2$ = 2 vol.	3.399	98.2	99	12 de carbone. 16 d'oxygène. = 2 × 35.5 de chlore.
Sulfure de carbone.	CS^2 = 2 vol.	2.645	76.4	76	12 de carbone. 64 = 2 × 32 de soufre.
Chlorure de silicium.	$SiCl^4$ = 2 vol.	5.939	171.5	170	28 de silicium. 142 = 4 × 35.5 de chlore.
Fluorure de silicium.	$SiFl^4$ = 2 vol.	3.57	103.0	104.4	28 de silicium. 76.4 = 4 × 19.1 de fluor.
Silicium-éthyle.	$Si(C^2H^5)^4$ = 2 vol.	5.13	148.1	144	28 de silicium. 96 = 8 × 12 de carbone. 20 = 20 × 1 d'hydrogène
Tétrachlorure d'étain.	$SnCl^4$ = 2 vol.	9.199	265.7	259.8	17.8 d'étain. 42 = 4 × 35. de chlore.
Tetréthylure d'étain.	$Sn(C^2H^5)^4$ = 2 vol.	8.021	231.6	233.8	7.8 d'étain. × de carbone. 20 = 20 × d'hydrogène
Diméthyle-diéthylure d'étain.	$Sn \begin{cases} (CH^3)^2 \\ (C^2H^5)^2 \end{cases}$ = 2 vol.	6.838	197.5	205.8	117.8 d'étain. 72 × de carbone. = 16 × d'hydrogène
Chlorure de zirconium.	$ZrCl^4$ = 2 vol.	8.15	235.4	22	90 de zirconium. 142 = 4 × 35.5 de chlore.
Chlorure de titane.	$TiCl^4$ = 2 vol.	6.836	197.4	190	48 de titane. 142 = 4 × 35.5 de chlore.
Chlorure de bore.	$BoCl^3$ = 2 vol.	3.942	113.7	117.5	11 de bore. 106.5 = 3 × 35.5 de chl.
Fluorure de bore	$BoFl^3$ = 2 vol.	2.312	66.8	68.3	11 de bore. 57.3 = 3 × 19.1 de fluor.
Bromure de bore.	$BoBr^3$ = 2 vol.	8.78	253.5	251	11 de bore. 240 = 3 × 80 de brome.
Triméthylure de bore.	$Bo(CH^3)^3$ = 2 vol.	1.93	55.7	56.0	11 de bore. 36 = 3 × 12 de carbone. 9 = 9 × 1 d'hydrogène.
Chlorure d'antimoine.	$SbCl^3$ = 2 vol.	7.8	225.3	228.5	122 d'antimoine 6.5 = × 35,5 de chl.
Triéthylure d'antimoine.	$Sb(C^2H^5)^3$ = 2 vol.	7.23	208.8	209	22 d'antimoine. 72 = 6 × 12 de carbone. 15 = 15 × 1 d'hydrogène
Tétrachlorure de vanadium.	$VaCl^4$ = 2 vol.	6.69	193	193.2	51.2 de vanadium. 142 = 4 × 35.5 de chl.

NOMS DES CORPS.	FORMULES.	DENSITÉS RAPPORTÉES A L'AIR.	Doubles densités rapportées à l'hydrogène. (Poids de 2 vol.)	POIDS MOLÉCULAIRES.	COMPOSITION DE LA MOLÉCULE.
Trichlorure de bismuth.	$BiCl^3$ = 2 vol.	11.35	327.8	316.5	**210** de bismuth. 106.5 = 3 × 35 de chlore.
Acichlorure de chrome.	CrO^2Cl^2 = 2 vol.	5.55	159	155.4	**52.4** de chrome. 32 = 2 × 6 d'oxygène. 71 = 2 × 35.5 de chlore.
Pentachlorure de molybdène.	$MoCl^5$ = 2 vol.	9.46	273	273.3	**95.8** de molybdène. 77.5 = 5 × 35.5 de chl.
Pentachlorure de tungstène.	WCl^5 = 2 vol.	12.7	366	361.5	**184** de tungstène 77.5 × 35.5 de chl.
Hexachlorure de tungstène.	WCl^6 = 2 vol.	13.2	382	397	**184** de tungstène. 213 = × 35.5 de chlore
Pentachlorure de niobium.	$NbCl^5$ = 2 vol.	9.6	377	271.5	**94** de niobium 78.5 = 5 × 35.5 de chl.
Acichlorure de niobium.	$NbOCl^3$ = 2 vol.	7.88	228	216.5	**94** de niobium. 16 d'oxygène. 106.5 = 3 × 35.5 de chl.
Pentachlorure de tantale.	$TaCl^5$ = 2 vol.	12.9	372	359.5	**182** de tantale. 177.5 = 5 × 35.5 de chl.
Zinc-éthyle.	$Zn(C^2H^5)^2$ = 2 vol.	4.62	123	122.9	**64.9** de zinc. 48 = 4 × 12 de carbone. 10 = 10 × 1 d'hydrogène
Zinc-méthyle.	$Zn(CH^3)^2$ = 2 vol.	3.29	95.0	94.9	**64.9** de zinc. 24 = 2 × 12 de carbone. 6 = 6 × 1 d'hydrogène.
Plomb-méthyle.	$Pb(CH^3)^4$ = 2 vol.	9.6	277.2	266.4	**206 4** de plomb. 48 : 4 × 12 de carbone. 12 = 12 × 1 d'hydrogène
Chlorure mercurique.	$HgCl^2$ = 2 vol.	9.8	283	271	**200** de mercure. 2 × 35.5 de chlore.
Bromure mercurique.	$HgBr^2$ = 2 vol.	12.16	351	360	**200** de mercure. 160 = 2 × 80 de brome.
Iodure mercurique.	HgI^2 = 2 vol.	16.2	468	454	**200** de mercure. 254 = × 27 d'iode.
Mercure-méthyle.	$Hg(CH^3)^2$ = 2 vol.	8.29	239.4	230	**200** de mercure. 24 2 × 12 de carbone. 6 = 6 × 1 d'hydrogène.
Mercure-éthyle.	$Hg(C^2H^5)^2$ = 2 vol.	9.97	287.8	258	**200** de mercure. 48 × de carbone. 10 = × d'hydrogène
Acide osmique.	OsO^4 = 2 vol.	8.89	256.7	252 6	**198.6** d'osmium. 54 = 4 × 16 d'oxygène.
Chlorure d'aluminium.	Al^2Cl^6 = 2 vol.	9.36	270	268	55 = 2 × **27.5** d'alum. 213 = 6 × 35.5 de chlore.
Bromure d'aluminium.	Al^2Br^6 = 2 vol.	18.62	537.7	535	55 = 2 × **27.5** d'alumin. 480 = 6 × 80 de brome.
Iodure d'aluminium.	Al^2I^6 = 2 vol.	27.0	779.8	817	55 = 2 × **27.5** d'alumin. 762 = 6 × 126.85 d'iode.
Chlorure ferrique.	Fe^2Cl^6 = 2 vol.	11.39	328.9	324.8	111.8 = 2 × **55.9** de fer. 213 = 6 × 35.5 de chlore.

IV

EXCEPTIONS APPARENTES A LA LOI D'AVOGADRO ET D'AMPÈRE.

La méthode indiquée plus haut pour les déterminations des poids moléculaires est fondée sur ce principe que les molé-

cules occupent deux volumes à l'état de gaz ou de vapeur, si un atome d'hydrogène occupe 1 vol. Or, les densités d'un certain nombre de vapeurs sont en désaccord avec cette proposition. Ainsi, à en juger d'après leurs densités de vapeur prises à une température suffisamment élevée, les molécules des composés suivants occuperaient 4 vol. de vapeur au lieu de 2 : chlorhydrate d'ammoniaque et composés analogues, iodhydrate d'hydrogène phosphoré, acide sulfurique, perchlorure de phosphore, trichlorure d'iode, calomel, chlorhydrate et bromhydrate d'amylène, hydrate de chloral, etc. Mais il convient d'examiner, et MM. H. Kopp, Kekulé et Cannizzaro ont, depuis longtemps, appelé l'attention sur ce point, si les vapeurs des composés dont il s'agit ne sont pas décomposées, aux températures auxquelles on les élève pour prendre leur densité. S'il en était ainsi, il est évident que les densités déterminées pour ces températures ne se rapporteraient pas aux composés eux-mêmes, mais au mélange de leurs produits de décomposition.

Ainsi, pour prendre un exemple, on ne serait pas autorisé à dire que la molécule du chlorhydrate d'ammoniaque occupe 4 vol. s'il était démontré qu'à la température de 360 degrés où cette densité a été prise, cette molécule est entièrement décomposée en deux nouvelles molécules, acide chlorhydrique et gaz ammoniac, pouvant coexister l'une à côté de l'autre à l'état de mélange et dont chacune occuperait deux volumes.

On a démontré que cette décomposition a lieu pour quelques-uns des composés mentionnés plus haut, et l'on se propose d'indiquer ici, avec quelques détails, les faits et les arguments sur lesquels repose cette démonstration.

1° Elle est péremptoire dans le cas du bromhydrate d'amylène $C^5H^{10}.HBr = C^5H^{11}Br$. A une température qui ne dépasse pas de 40 ou 50° son point d'ébullition, la vapeur de ce corps présente une densité (5,2) qui répond à la condensation normale en 2 volumes, et cette densité se maintient constante entre 150° et 180°; mais à partir de 180° elle décroît peu à peu, jusqu'à diminuer de moitié à 360°. La vapeur est alors complétement dissociée en amylène et acide bromhydrique, qui se combinent de nouveau par le refroidissement. On observe les mêmes phénomènes pour le chlorhydrate d'amylène. Toutefois la *recomposition* des éléments dissociés n'est pas complète, surtout dans le cas du chlorhydrate d'amylène, et il reste tou-

jours, lorsqu'on ouvre les ballons sous le mercure, une certaine quantité de gaz acide, résidu et témoin de la dissociation qui s'est faite à une température élevée. Ces faits n'admettent qu'une seule interprétation. En effet, le bromhydrate d'amylène ne saurait avoir plusieurs densités de vapeurs. Sa vraie densité de vapeur est celle qui indique, pour sa molécule, une condensation en deux volumes. L'autre, la densité dédoublée, indique un dédoublement de sa molécule, et n'est pas une vraie densité de vapeur. Elle répond à un mélange de produits de décomposition ; c'est, comme on dit, une densité de vapeur apparente ou anomale.

2° Il en est de même pour le perchlorure de phosphore $PhCl^5$: On disait, il y a quelques années, sur la foi d'expériences très-exactes, mais mal interprétées, de M. Cahours, que la molécule du perchlorure de phosphore répondait à une condensation des éléments en 3 vol. ($H^2O = 2$ vol.). Il est plus exact de dire qu'il y a ici un phénomène de décomposition partielle ou de *dissociation*, selon la belle conception de M. H. Sainte-Claire Deville et, qu'à la température où cette vapeur est à moitié dissociée, sur 2 molécules qui occupent 4 volumes, l'une est encore intacte et occupe 2 vol., l'autre est entièrement décomposée en protochlorure de phosphore $PhCl^3$ et en chlore Cl^2, ces produits de décomposition occupant 4 volumes. De là, condensation apparente de 2 molécules en six volumes ou d'une molécule en trois volumes. Des expériences récentes ont donné une grande force à cette interprétation. On est parvenu, en effet, à empêcher la dissociation du perchlorure de phosphore, en faisant diffuser sa vapeur, soit dans une atmosphère de protochlorure de phosphore, soit dans une atmosphère de chlore. La vapeur de perchlorure se formant, dès lors, dans un milieu saturé de l'un ou de l'autre de ses produits de dissociation, celle-ci se trouve empêchée ou retardée, le produit étant devenu plus stable. On conçoit, en effet, que la chaleur dissociant le perchlorure en protochlorure et en chlore, le protochlorure doit avoir moins de tendance à se séparer du chlore, dans une atmosphère saturée de protochlorure, et que d'un autre côté le chlore doit avoir une tendance moins grande à se séparer du protochlorure dans une atmosphère déjà saturée de chlore. Soit donc que l'on fasse diffuser la vapeur de perchlorure de phosphore dans celle du protochlorure, soit qu'on la fasse diffuser dans le chlore, l'une et l'autre condition

sont de nature à retarder la décomposition de la molécule de perchlorure en protochlorure et en chlore, et l'on constate que dans ce cas la vapeur de perchlorure présente la densité normale. On est donc autorisé à conclure que la molécule de ce corps offre, dans ces conditions, la condensation normale en 2 volumes. Au reste, il en est ainsi du fluorure de phosphore $PhFl^5 = 2$ vol., qui est gazeux à la température ordinaire.

3° D'autres composés, tels que le bromochlorure de phosphore, le sel ammoniac, l'acide sulfurique, ne présentent rien de semblable. Aux températures où leur vapeur se forme, leurs molécules sont dissociées, sinon entièrement, du moins en très-grande partie. Et pour prouver qu'il en est ainsi, on peut invoquer des preuves physiques, telles qu'on peut les tirer d'expériences sur le pouvoir diffusif, sur l'indice de réfraction, sur la coloration, sur le pouvoir absorbant pour les radiations calorifiques ou lumineuses. Ainsi, MM. Wanklyn et Erlenmeyer ont démontré que lorsque l'on fait diffuser, à travers un tube étiré en pointe capillaire, la vapeur d'acide sulfurique, dissociée en acide anhydre et en eau, la vapeur d'eau, beaucoup moins dense que celle de l'anhydride sulfurique, passe plus facilement et en plus grande abondance. D'un autre côté, M. H. Sainte-Claire Deville a fait une expérience intéressante avec le bromochlorure de phosphore $PhCl^3Br^2$ qui résulte de la fixation du brome sur le protochlorure de phosphore et qui correspond par conséquent au perchlorure. Sa vapeur est colorée en rouge, preuve qu'elle renferme du brome. Une observation analogue avait été faite par le même auteur sur la vapeur dissociée du perchlorure, laquelle présente la couleur du chlore. Dans le même ordre d'idées, on pourrait déterminer les bandes d'absorption de la vapeur de perchlorure de phosphore qui doivent être celle du chlore.

4° Un argument d'un autre ordre, mais toujours d'ordre physique, prouve la dissociation du chlorhydrate d'ammoniaque : M. Marignac l'a rendue évidente en montrant que la quantité de chaleur qu'il est nécessaire de fournir au sel ammoniac pour le réduire en vapeur est tout à fait hors de proportion avec les moyennes des chaleurs de volatilisation et sensiblement égale à celle que ses éléments, acide chlorhydrique et ammoniaque, dégagent en se combinant.

5° Le sulfhydrate d'ammonium AzH^4SH n'existe pas davantage à l'état de vapeur non décomposée. Cette vapeur est en

réalité un mélange d'hydrogène sulfuré et d'ammoniaque à volumes égaux et il résulte des expériences de M. Horstmann [1], récemment confirmées par M. Salet, que l'on n'observe aucune contraction lorsqu'on mélange de l'ammoniaque avec de l'hydrogène sulfuré, en proportions quelconques et à des températures variant de 60° à 86°. L'assertion de MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost que 2 volumes d'ammoniaque et 1 vol. d hydrogène sulfuré se condensent en 2 vol. n'est donc pas fondée.

Le corps généralement désigné sous le nom de carbonate d'ammoniaque anhydre renferme les éléments de $CO^2 + 2\,AzH^3$. C'est du carbamate d'ammonium $CO<^{AzH^2}_{OAzH^4}$. M. A. Naumann [2] a prouvé que sa vapeur forme six volumes, mélange de 2 volumes d'acide carbonique et de 4 volumes d'ammoniaque.

6° Passons à un autre corps, le calomel. D'après sa densité de vapeur, on devrait lui assigner le poids moléculaire 235,5 et la formule HgCl. Mais, d'après des considérations chimiques, la formule double Hg^2Cl^2 paraît plus probable : elle correspond à l'oxyde mercureux Hg^2O. Dès lors il faut admettre que la vapeur du calomel est dissociée à la haute température où l'on prend sa densité. Et les réactions chimiques du calomel rendent cette dissociation très-probable. Ne sait-on pas avec quelle facilité il se dédouble en présence des chlorures ou iodures alcalins en chlorure mercurique $HgCl^2$ et en mercure Hg, décomposition que la formule Hg^2Cl^2 interprète à merveille?

Le fait de la dissociation de la vapeur de calomel ou chlorure mercureux en chlorure mercurique et en mercure métallique a été démontré par MM. Erlenmeyer et A. Le Bel. Au contact d'un tube de platine traversé par un courant d'eau froide cette vapeur laisse déposer du mercure métallique sur le tube.

7° Ainsi que nous l'avons fait remarquer plus haut, l'hydrate de chloral C^2HCl^3O,H^2O combinaison très-définie, fait pareillement exception à la loi d'Avogadro et d'Ampère. Sa molécule, réduite en vapeur, occupe 4 volumes, si un atome d'hydrogène occupe 1 vol. Mais à la température où elle se forme, cette

1. *A. Horstmann*. Annalen der Chemie u Pharm. T. Supplementband VI, p. 74.

2. *A. Naumann*. Annalen der Chemie u Pharm. T. 160, p. 2.

vapeur est entièrement dissociée en un mélange de chloral anhydre C^2HCl^3O, et de vapeur d'eau H^2O, dont les molécules occupent chacune 2 volumes. Dans la vapeur d'hydrate de chloral, la vapeur d'eau est donc libre et à l'état de simple mélange avec la vapeur de chloral anhydre. L'auteur a démontré cela, en se servant d'une méthode qui a été indiquée par M. Troost. Ce chimiste avait chauffé de l'oxalate de potassium cristallisé dans de la vapeur de chloral, à une température de 79°, en opérant dans des conditions telles que la tension de dissociation du sel hydraté fût égale ou un peu inférieure à la tension de la vapeur d'eau dans la vapeur d'hydrate de chloral, en supposant que celle-ci fût dissociée. Or, d'après les principes développés par MM. H. Sainte-Claire Deville et Debray, la dissociation d'un corps pouvant fournir un produit gazeux ou volatil s'arrête, pour une certaine température, lorsque ce produit gazeux ou cette vapeur a acquis, dans l'atmosphère où elle s'accumule, une certaine tension qui est la tension de dissociation, pour cette température. A 79°, l'oxalate de potassium cristallisé ne doit donc plus fournir de la vapeur d'eau, lorsque l'atmosphère de chloral hydraté renferme de la vapeur d'eau sous une tension égale ou supérieure à la tension de dissociation du sel hydraté, à 79°. M. Troost avait annoncé que, dans ces conditions, ce sel émettait de la vapeur d'eau, et en avait tiré cette conséquence que la vapeur de chloral hydraté ne renferme pas de vapeur d'eau à l'état de mélange. L'expérience était inexacte et la conclusion inadmissible. L'auteur a démontré que l'oxalate de potassium cristallisé se comporte exactement de la même manière, lorsqu'on le chauffe soit à 79°, soit à 100°, d'une part dans une atmosphère de chloral hydraté, d'autre part dans un mélange d'air et de vapeur d'eau, et qu'il ne prend pas d'eau lorsque dans les deux mélanges la vapeur d'eau possède la même tension, tension un peu supérieure à la tension de dissociation du sel hydraté. Bien plus, l'oxalate de potasse sec peut absorber une petite quantité de vapeur d'eau, dans une atmosphère de chloral hydraté, lorsque la vapeur d'eau contenue dans cette atmosphère s'y trouve à une tension notablement supérieure à la tension de dissociation du sel hydraté, à la température où l'on opère.

Ces expériences ne laissent aucun doute sur l'état de la vapeur d'eau dans la vapeur de chloral hydraté : elle y est à l'état de simple mélange avec la vapeur de chloral anhydre. Et

de fait, si l'on considère l'action décomposante que la chaleur exerce sur le plus grand nombre des composés chimiques, on ne doit pas s'étonner que, pour les combinaisons dont il vient d'être question, le point de décomposition soit situé au-dessous du point d'ébullition, ou que ce dernier tombe entre les limites de température, plus ou moins étendues, où la combinaison se dissocie. Le gaz chlorhydrique a sans doute une grande affinité pour l'ammoniaque à la température ordinaire, mais que devient cette affinité à 350°? Elle est nulle ou très-faible, M. Marignac ayant fait voir que la combinaison entre ces deux corps ne peut pas s'effectuer à cette température. En ce qui concerne l'aniline et l'acide chlorhydrique qui se combinent à la température ordinaire avec un vif dégagement de chaleur, on a démontré qu'à 230° le dégagement de chaleur est nul, lorsqu'on fait rencontrer, à cette température, de l'aniline et du gaz chlorhydrique.

Il résulte de la discussion qui précède que les densités qui correspondent à 4 volumes de vapeur se rapportent à des mélanges et non pas à des combinaisons intactes, et que les exceptions à la proposition générale que les molécules des corps composés répondent à une condensation de leurs éléments en 2 volumes de vapeur sont plus apparentes que réelles.

V

CONSTITUTION ATOMIQUE DES CORPS SIMPLES A L'ÉTAT DE GAZ OU DE VAPEUR.

La loi d'Avogadro et d'Ampère s'applique non-seulement aux molécules des corps composés, elle régit aussi les gaz et les vapeurs des corps simples. On admet aujourd'hui que ces derniers sont formés de molécules plus ou moins complexes, et que, à l'état gazeux, ces molécules, répandues en égal nombre dans volumes égaux, sont placées à des distances immenses, par rapport à leurs dimensions, mais sensiblement égales, pour les divers gaz ou vapeurs. Aussi bien la chaleur, en agissant sur ces gaz ou ces vapeurs, leur fait éprouver, à peu de chose près, les mêmes changements de volume pour les mêmes variations de température et de pression. Ce n'est pas ici le lieu d'indiquer comment cette idée s'est introduite dans la science On en présentera l'historique plus loin. Il suffit de rappeler

qu'Avogadro et Ampère avaient visé dans leurs conceptions tous les gaz ou vapeurs simples ou composés; et si, conformément à la proposition énoncée plus haut et qui découle de ces conceptions, nous admettons que la molécule des corps composés occupe deux volumes, un atome d'hydrogène occupant 1 vol., nous devons admettre aussi que les molécules des corps simples occupent 2 volumes. Ainsi, une molécule d'hydrogène occupant 2 volumes, sera formée de deux atomes. Il en est ainsi des molécules d'oxygène, d'azote, de chlore, de brome, d'iode.

Toutes ces molécules sont *diatomiques* [1], et nous voyons apparaître ici de nouveau la distinction que Gmelin avait déjà établie entre la constitution des gaz ou des vapeurs de différents corps simples. Elle a acquis aujourd'hui une grande importance.

On sait que l'ozone est de l'oxygène condensé; cela résulte des expériences d'Andrews et Tait et surtout des recherches ingénieuses et exactes de M. Soret : mais l'ozone est un corps simple, et puisque trois volumes d'oxygène sont condensés en 2 volumes d'ozone qui représentent une molécule O^3, on peut dire que celle-ci est triatomique.

A 500° la vapeur de soufre présente une condensation plus forte encore, mais qui est du même ordre; elle est hexatomique, 6 atomes de soufre étant condensés dans 2 vol. de cette vapeur, c'est-à-dire dans une molécule. Il y a ici entre ces deux corps simples, si voisins par leurs fonctions chimiques, l'oxygène et le soufre, une analogie qui mérite d'être relevée. Tous deux peuvent se condenser, et la chaleur détruit cet état de condensation. L'ozone chauffé redevient oxygène, et la molécule de soufre condensé S^6 se décompose, en quelque sorte, lorsqu'on la porte à 1000°, et forme trois molécules de vapeur de soufre ordinaire S^2. Celle-ci est diatomique.

Les vapeurs de phosphore et d'arsenic présentent un autre état de condensation; leur densité, comparée à celle de l'hydrogène, est de 62 pour le phosphore, de 150 pour l'arsenic. Deux volumes de vapeur de phosphore contiennent donc 124 de phosphore, c'est-à-dire 4 atomes et deux volumes de vapeur

1. L'expression de molécules diatomiques désigne clairement et correctement les molécules formées de deux atomes; mais on voit que cette acception du mot atomicité est bien différente de celle qui lui est attribuée généralement, savoir : d'équivalence ou de valence des atomes.

d'arsenic contiennent 300 d'arsenic, c'est-à-dire 4 atomes. L'une et l'autre vapeur sont tétratomiques ou, en d'autres termes, les molécules de phosphore et d'arsenic sont formées de 4 atomes. Et l'on constate ici cette circonstance particulière que la chaleur ne défait pas ce groupement atomique, du moins, entre les limites de température où l'on a expérimenté jusqu'à présent. Est-ce à dire qu'il résisterait à l'action de la chaleur la plus forte que l'on puisse produire ou concevoir? Il n'est pas certain qu'il en soit ainsi, et il est fort possible que les vapeurs dont il s'agit se détendraient si on les exposait aux températures où fondent le fer et le platine, et qui sont certainement moins élevées que celles qui règnent dans le soleil. Et, soit dit en passant, quelle est donc la chimie que comporte la température solaire? Elle est sans doute bien simple et certainement fort différente de la chimie terrestre. Sans parler de la différence des éléments, qui nous dit que les corps simples connus peuvent entrer en combinaison dans l'atmosphère solaire ou qu'ils engendrent, dans d'autres mondes, les mêmes combinaisons que sur la terre? Ceci est affaire de température.

Pour en revenir à la question qui nous occupe, nous arrivons enfin au plus simple de tous les groupements moléculaires, celui que présentent le mercure, le cadmium et probablement d'autres métaux bivalents. La densité de la vapeur du mercure est 100, celle de l'hydrogène étant 1. Mais le poids atomique du mercure, déduit de la densité des combinaisons mercuriques volatiles (voir page 79), ainsi que de la loi de Dulong et Petit, est 200. Il en résulte qu'une molécule de mercure qui occupe 2 volumes n'est formée que d'un seul atome de mercure. La vapeur de mercure est monoatomique. La molécule de mercure se confond avec son atome, et cette conséquence de la loi d'Avogadro et d'Ampère, qui est restée jusqu'ici à l'état de prévision théorique, a été confirmée récemment par les recherches de MM. Kundt et Warburg, dont nous allons indiquer brièvement le principe et les résultats.

On sait que la chaleur spécifique des gaz est plus forte lorsqu'ils s'échauffent en se dilatant librement, sous pression constante, que lorsqu'ils s'échauffent sous volume constant et avec augmentation de pression. L'on conçoit, en effet, que, dans le premier cas, il faille fournir au gaz non-seulement la chaleur nécessaire pour élever sa température, c'est-à-dire pour aug-

menter la moyenne des forces vives de ses molécules, mais encore celle qui est absorbée pour produire un certain travail extérieur, travail qui correspondrait au déplacement d'une paroi mobile, si le volume gazeux était ainsi limité. Ce travail mécanique ne se produit pas lorsqu'on empêche la dilatation : partant le gaz absorbe moins de chaleur pour s'échauffer. La théorie mécanique de la chaleur est arrivée à déterminer, par le calcul, le rapport qui doit exister entre la capacité des gaz sous pression constante et la capacité sous volume constant. D'après M. Clausius, ce rapport théorique est de 1,67. Or, il s'est trouvé que pour les gaz simples, tels que l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, etc., ce rapport est moins grand que la théorie ne l'indique (1,4 environ). Cela veut dire que pour ces gaz, qui sont diatomiques, une certaine quantité de chaleur est absorbée, lorsqu'ils s'échauffent sous volume constant, non pas pour produire un travail extérieur, le gaz ne se dilatant pas, mais pour produire un certain travail dans l'intérieur de la molécule qui est formée de deux atomes.

Or, MM. Kundt et Warburg [1] ont démontré que ce travail intérieur ne se produit pas pour la vapeur de mercure, et que le rapport des chaleurs spécifiques de la vapeur de mercure sous pression constante et sous volume constant est exactement celui que la théorie indique. Et pourquoi le travail intérieur est-il supprimé dans ce cas? par la raison que chaque molécule n'est formée que d'un seul atome.

Si l'on entreprenait de telles expériences sur les vapeurs du soufre, du phosphore, de l'arsenic, le résultat serait sans doute fort différent. Ici le travail intérieur doit être considérable, et le rapport entre les chaleurs spécifiques sous pression constante et sous volume constant, devrait être encore plus faible que pour les gaz diatomiques.

La distinction qu'il convient d'établir entre la constitution moléculaire des divers corps simples à l'état gazeux apparaît

1. MM. Kundt et Warburg ont déduit le rapport des deux chaleurs spécifiques de la vitesse de propagation du son dans la vapeur de mercure, vitesse qu'on peut calculer d'après la longueur d'onde d'un son. En déterminant la longueur d'onde d'un seul et même son dans l'air et dans la vapeur du mercure, ils ont trouvé que le rapport des deux chaleurs spécifiques de la vapeur de mercure est $\frac{C}{c} = 1,67$. (Berichte der Deutschen Chem.-Gesellsch. zu Berlin, 1875. T. VIII, p. 945. Pogg. Ann. T. CLVII, p. 353.)

maintenant dans toute sa netteté, et l'on comprend la signification et la valeur des résultats qui sont consignés dans le tableau de la page 52.

VI

LE NOUVEAU SYSTÈME DE POIDS ATOMIQUES EST EN HARMONIE AVEC LA LOI DE DULONG ET PETIT.

La loi de Dulong et Petit ne souffre plus une seule exception. On va s'en convaincre en jetant les yeux sur le tableau suivant. La seconde colonne de ce tableau indique les chaleurs spécifiques des corps simples solides nommés dans la première. La troisième colonne indique les poids atomiques, la quatrième les produits des poids atomiques par les chaleurs spécifiques, produits qu'on peut nommer chaleurs atomiques, car ils représentent les quantités de chaleur que les atomes absorbent pour s'échauffer d'un degré. On voit que ces chaleurs atomiques sont sensiblement constantes. C'est là la grande loi physique découverte par Dulong et Petit.

Noms des corps simples.	Chaleurs spécifiques.	Poids atomiques.	Produits des chaleurs spécifiques par les poids atomiques.
Aluminium	0,2143	27,5	5,5
Antimoine	0,0523	122	6,4
Argent	0,0570	108	6,1
Arsenic (cristallisé)	0,0830	75	6,2
Bismuth	0,0305	210	6,5
Bore cristallisé { à 233°	0,366	11	[4,0]
Bore cristallisé { à 600°	0,5 (?)	11	5,5
Brome solide	0,0843	80	6,7
Cadmium	0,0567	112	6,3
Carbone { diamant à + 985°	0,459	12	5,5
Carbone { graphite à + 978°	0,457	12	5,5
Cobalt	0,1067	58,6	6,3
Cuivre	0,0952	63,3	6,1
Etain	0,0548	118	6,5
Fer	0,1138	55,9	6,4
Indium	0,0570	113,4	6,5
Iode	0,0541	126,85	6,8
Iridium	0,0326	196,7	6,4
Lithium	0,9408	7	6,6
Magnésium	0,2499	24	5,9
Manganèse	0,1217	55	6,7
Mercure (solide) à — 59°	0,0319	200	6,4

Noms des corps simples.	Chaleurs spécifiques.	Poids atomiques.	Produits des chaleurs spécifiques par les poids atomiques.
Molybdène	0,0722	96	6,9
Nickel	0,107	58,6	9,3
Or	0,0324	196,2	6,4
Osmium	0,0311	198,6	6,2
Palladium	0,0591	106,2	6,3
Phosphore ordinaire à + 19°	0,189	31	5,9
Platine	0,0324	196,7	6,4
Plomb	0,0314	206,4	6,5
Potassium	0,1655	39,137	6,5
Rhodium	0,0580	104,1	6,0
Ruthénium	0,0611	103,5	6,3
Sélénium	0,0762	79	5,9
Silicium à + 232°	0,202	28	5,7
Sodium	0,2934	23,043	6,7
Soufre	0,1776	32,075	5,8
Tellure	0,0474	128	6,1
Thallium	0,0336	203,6	6,8
Tungstène	0,0334	184	6,1
Zinc	0,0955	64,9	6,2

La moyenne des chaleurs atomiques des corps simples solides est de 6, 4 et l'on voit que les limites extrêmes entre lesquelles varient ces chaleurs atomiques, sont comprises entre les nombres 5,5 et 6,9. Les corps simples dont les chaleurs atomiques sont un peu trop faibles, sont certains métalloïdes à poids atomiques faibles tels que le bore, le carbone, le silicium, le phosphore, l'arsenic, le soufre, le sélénium, auxquels il faut ajouter l'aluminium. Ceux dont la chaleur atomique dépasse la moyenne sont certains métaux parmi lesquels nous citerons le lithium, le sodium, le potassium, le thallium, le calcium, le manganèse, le molybdène, etc., auxquels il faut ajouter le brome et l'iode. Mais n'est-ce pas un fait digne de remarque que, tandis que les poids atomiques varient dans la proportion de 1 à 30 et les chaleurs spécifiques dans la proportion de 1 à 7, les produits de ces deux quantités, c'est-à-dire les chaleurs atomiques, ne varient que dans le rapport de 1 à 1, 2.

Les variations des chaleurs atomiques peuvent être attribuées à de certaines perturbations de la loi dues à diverses causes. En premier lieu, aux erreurs d'observation inhérentes à la détermination des poids atomiques et aussi à celle des chaleurs spécifiques. Un certain nombre de ces déterminations se rapportent à des corps qui n'ont pas été obtenus à l'état de

pureté parfaite. D'autre part, ainsi que M. Regnault l'a fait observer [1], la détermination et l'on pourrait ajouter la notion des chaleurs spécifiques comporte certaines incertitudes, « car elle « renferme plusieurs éléments qu'on n'est pas encore parvenu à « en séparer, notamment la chaleur latente de dilatation et une « portion de la chaleur latente de fusion que les corps absor- « bent successivement, à mesure qu'ils se ramollissent, sou- « vent longtemps avant la température que l'on regarde comme « leur point de fusion. » Ainsi, la chaleur qui est fournie à un corps solide sert non-seulement à élever sa température, c'est-à-dire à augmenter l'énergie vibratoire de ses molécules, mais une portion, peut-être notable, de cette chaleur est employée à produire le travail de dilatation, le travail qui a pour effet de préparer le changement d'état en diminuant la cohésion, en effectuant la désagrégation des molécules ou en déterminant des modifications de texture. Tous ces changements donnent lieu à des phénomènes thermiques qui se superposent en quelque sorte et dont la somme constitue ce qu'on appelle chaleur spécifique. Il est impossible de dégager la part de chacun de ces éléments dans le phénomène, mais n'est-ce pas une chose digne de remarque que, malgré la complexité de ce phénomène, une loi simple et grande puisse s'en dégager, lorsqu'on la formule dans les termes où elle a été énoncée par Dulong et Petit. Sans doute, elle n'est pas rigoureusement exacte; mais n'est-il pas évident que les divers éléments dont se compose la chaleur spécifique peuvent ne pas intervenir exactement de la même façon, soit pour les différents corps simples, soit pour un même corps simple à diverses températures? En tout cas, ces influences diverses permettent de rendre compte des variations qu'éprouvent la chaleur spécifique et, par conséquent, la chaleur atomique de certains corps suivant la température. Il est probable qu'il existe pour chaque corps solide des limites de température entre lesquelles la chaleur spécifique n'éprouve que de faibles variations. Il en est ainsi du moins, l'expérience l'a démontré, pour certains métaux tels que le fer, le cuivre, le zinc, l'argent, l'antimoine, le mercure, le platine, le plomb, le bismuth, et il est à remarquer que les chaleurs atomiques de ces métaux se rapprochent beaucoup de la moyenne 6,4. N'est-on pas autorisé à conclure

1. Annales de Chimie et de physique, 3e sér., T. XXVI, p. 262. 1849.

de ce fait que, si l'on connaissait pour chaque élément solide les limites de température où la chaleur spécifique se maintient sensiblement constante, les chaleurs atomiques déduites des chaleurs spécifiques ainsi déterminées se rapprocheraient davantage de la moyenne 6,4? S'il en était ainsi, la loi de Dulong et Petit qui n'est qu'une loi approchée, comme le sont d'ailleurs toutes les lois physiques et en particulier la loi de Mariotte elle-même, présenterait une approximation plus grande.

Quoi qu'il en soit, les variations de la chaleur spécifique sont considérables pour les trois seuls éléments qui semblaient faire exception à la loi de Dulong et Petit, le carbone, le bore et le silicium. Ces exceptions viennent de s'évanouir. Il résulte, en effet, des travaux récents de M. Weber, que la chaleur spécifique du carbone, du silicium et du bore croît avec la température et devient constante à des températures élevées. Le fait a été démontré pour le carbone et pour le silicium; il a été rendu très-probable pour le bore.

La chaleur spécifique du diamant est très-voisine de 0,4589, celle du graphite de 0,4670. Pour le silicium, elle est de 0,2029 entre 0° et 252°,3, pour le bore, elle croît de 0,1915 à 0,3663 entre — 79° et 263°,6. M. Weber admet, sans l'avoir démontré pourtant, qu'elle s'approcherait de 0,5, à des températures plus élevées. Si l'on multiplie les chaleurs spécifiques ainsi rectifiées par les poids atomiques des trois éléments dont il s'agit, on obtient pour leurs chaleurs atomiques des nombres qui se rapprochent de la moyenne 6,4.

	Carbone.	Silicium.	Bore.
Chaleurs spécifiques.	0,467	0,203	0,5?
Poids atomiques.	12	28	11
Chaleurs atomiques.	5,6	5,7	5,5

Comment interpréter ce résultat que la chaleur atomique du carbone, du bore et du silicium, à de basses températures, est très-inférieure à celle des autres éléments solides? La considération suivante peut nous mettre sur la voie de cette interprétation. Pour que la chaleur atomique de ces trois corps simples devînt égale à celle des autres éléments solides, il faudrait multiplier leur chaleur spécifique, à de basses températures, par des nombres très-supérieurs aux poids atomiques véritables. Ainsi, dans le cas du diamant, pour obtenir un résultat sensi-

blement conforme à ceux que donnent les autres éléments solides, il faudrait multiplier sa chaleur spécifique par 48, c'est-à-dire par le poids de 4 atomes de carbone. Le diamant aurait-il ce poids atomique, et la chaleur, en agissant sur ce corps, mettrait-elle en mouvement des agrégats d'atomes, des atomes condensés au lieu d'opérer sur des atomes isolés? La même question se présente pour le graphite. Pour que sa chaleur atomique égalât le produit 6,6 il faudrait multiplier sa chaleur spécifique, à de basses températures, c'est-à-dire 0,200 par 33. Ce produit 6,6 représenterait la chaleur atomique du graphite, si le chiffre 33 exprimait son poids atomique. Par une coïncidence qui n'est pas fortuite, sans doute, ce chiffre 33 a été considéré par M. Brodie comme le vrai poids atomique du graphite qui formerait, d'après cet éminent chimiste, un composé particulier avec l'oxygène, composé dans lequel il entrerait avec le poids atomique 33. Cette combinaison du graphite a reçu le nom d'acide graphitique [1]. Des considérations analogues pourraient s'appliquer au bore et au silicium. Mais il est inutile de s'y arrêter, ces éléments étant rentrés dans la règle commune, grâce aux recherches de M. Weber.

Ainsi la loi de Dulong et Petit ne souffre plus une seule exception aujourd'hui, à la condition que l'on adopte les poids atomiques contenus dans le tableau de la page 89, et c'est là l'argument le plus solide que l'on puisse invoquer en faveur du nouveau système de poids atomiques.

Avant de quitter ce sujet, nous devons présenter une observation importante. La loi des chaleurs spécifiques ne s'applique qu'aux corps solides. A l'état solide, le brome s'y conforme; à l'état liquide, il s'en écarte : sa chaleur spécifique augmente considérablement après sa liquéfaction. Il en est ainsi généralement pour les liquides. On sait que la chaleur spécifique de l'eau est le double de celle de la glace. Celle du mercure liquide est pareillement plus élevée que celle du mercure solide, mais ici la différence est tellement faible (0,0333 et 0,0325) qu'elle n'affecte pas sensiblement la valeur

1. On sait qu'en traitant le graphite par l'acide nitrique et le chlorate de potasse, M. Brodie a obtenu un acide particulier, l'acide graphitique, dans lequel il admet l'existence, non pas du carbone mais du graphite comme tel. Il représente la composition de cet acide par la formule $Gr^4H^4O^5$ dans laquelle le graphite possède le poids atomique 33 qui se confond avec son équivalent thermique.

de la chaleur atomique. L'état d'agrégation des corps exerce donc une certaine influence sur l'absorption de la chaleur par leurs atomes. Cette influence est très-marquée pour les gaz; et, pour ne relever ici qu'un seul fait important, nous rappellerons que la chaleur atomique des gaz simples diatomiques, hydrogène, oxygène, azote, chlore, est sensiblement la moitié de la chaleur atomique des éléments solides [1]. On peut s'en convaincre en consultant le tableau suivant :

	Chaleurs spécifiques sous pression constante.	Poids atomiques.	Produits.
Hydrogène	3.4090	1	3.409
Oxygène	0.2175	16	3.286
Azote	0.2438	14	3.413
Chlore	0.1210	35.5	4.295

Pour obtenir des produits doubles, il faudrait multiplier les chaleurs spécifiques par les poids atomiques doublés, c'est-à-dire par les poids moléculaires.

Chaleurs moléculaires. — On a reconnu, qu'en général, des quantités équivalentes de corps composés qui offrent une composition atomique semblable possèdent aussi la même chaleur spécifique. Les produits des chaleurs spécifiques de ces corps par leurs poids moléculaires sont sensiblement égaux, et si l'on nomme ce produit « chaleur moléculaire » on peut dire que de tels corps possèdent la même chaleur moléculaire, ou, en d'autres termes, que leurs molécules absorbent la même quantité de chaleur pour que leur température s'élève d'un degré [2].

1. C'est un fait digne de remarque que, si l'on déduit la chaleur atomique de l'hydrogène et de l'oxygène de la chaleur moléculaire l'eau (à l'état de glace), on obtient des valeurs sensiblement égales à celles qui sont déduites de la chaleur spécifique de l'hydrogène et de l'oxygène gazeux. En effet, d'après la loi de Hermann Kopp et de Woestyn (page 95), la chaleur moléculaire de l'eau, qui renferme 3 atomes, doit égaler la somme des chaleurs atomiques de ces trois atomes et le quotient de cette chaleur moléculaire par 3 doit représenter la chaleur atomique de l'hydrogène et de l'oxygène. Or, la chaleur spécifique de la glace étant 0,5 on a

$$\frac{0,5 \times 18}{3} = \frac{9}{3} = 3$$

Au contraire, si l'on déduit la chaleur atomique des éléments de l'eau de la chaleur spécifique de l'eau liquide on trouve naturellement une valeur double (6) qui se rapproche de la moyenne des chaleurs atomiques des éléments solides (6,4).

2. M. Regnault a exprimé cette loi de la manière suivante : les chaleurs spécifiques des corps composés, présentant les mêmes formules

Comme l'a fait remarquer M. Hermann Kopp, cette loi se vérifie dans un grand nombre de cas. Ainsi les nitrates et les chlorates AzO^3R', ClO^3R', les métaphosphates et les métarséniates PhO^3R' et AsO^3R' qui présentent une composition semblable, possèdent sensiblement la même chaleur moléculaire [1]. Il en est de même des perchlorates et des permanganates ClO^4R', MnO^4R', des sulfates et des chromates SO^4M'' et CrO^4M'', des carbonates CO^3M'' et des métasilicates SiO^3M''. La loi dont il s'agit apparaît comme une conséquence de la loi de Dulong et Petit, d'après laquelle il faut fournir aux atomes des corps simples solides la même quantité de chaleur pour augmenter de la même façon leur énergie vibratoire. Il en résulte qu'à des composés semblables renfermant le même nombre d'atomes, il faudra fournir les mêmes quantités de chaleur pour augmenter de la même manière l'énergie vibratoire de tous ces atomes. Il en résulte aussi que la chaleur moléculaire doit s'accroître avec le nombre des atomes qui composent la molécule. Ceci est d'accord avec l'observation. Lorsqu'on compare les chaleurs moléculaires d'un grand nombre de composés, on reconnaît qu'elles sont formées par la somme des chaleurs atomiques des éléments. En effet, les produits des chaleurs spécifiques par les poids moléculaires sont sensiblement égaux à autant de fois 6,4 (moyenne des chaleurs atomiques) que le corps composé renferme d'atomes élémentaires. En exprimant le produit dont il s'agit par C. M, on a

$$C.M = n \times 6,4$$ [2].

Cette relation se vérifie pour un grand nombre de corps, principalement pour les chlorures, bromures, iodures, même

chimiques, sont entre elles en raison inverse de leurs « équivalents » (Ann. de Chim. et de Phys. 3e sér. T. XXVI, p. 264).

1. La chaleur moléculaire des nitrates est un peu plus petite que celle des chlorates, des métaphosphates et des métarséniates, circonstance qui tend à prouver que la chaleur atomique de l'azote est sensiblement inférieure à la moyenne.

2. Hermann Kopp. Comptes-rendus, T. LVI, p. 1254. M. Woestyn a énoncé la loi des chaleurs spécifiques des corps composés d'une façon générale, en disant que l'atome du corps simple garde dans le corps composé où il s'introduit sa propre chaleur spécifique. Si donc on nomme p, p', p'', les poids atomiques de divers corps simples; c, c', c'', leurs chaleurs spécifiques, les produits pc, $p'c'$, $p''c''$, exprimeront leurs chaleurs atomiques. Soit C la chaleur spécifique d'un composé formé

pour des chlorures doubles complexes, renfermant jusqu'à sept ou même neuf atomes élémentaires [1], tels que ZnK^2Cl^4 et PtK^2Cl^6. Dans quelques cas, elle peut servir de vérification indirecte pour les poids atomiques. Ainsi M. Regnault a fait observer depuis longtemps que les chlorures d'étain, de titane, de silicium, possèdent sensiblement la même chaleur moléculaire, à condition qu'on les représente par des formules semblables, RCl^4, dans lesquelles n = 5.

On a, en effet :

	Chaleurs spécifiques.	Poids moléculaires.	Produits. (Chaleurs moléculaires.)
Chlorure d'étain	0.1413	260	36.7
— de titane	0.1813	190	34.8
— de silicium	0.1907	170	32.4

On voit que les produits (CM) sont sensiblement égaux, ce qui constitue un argument en faveur du poids moléculaire 170 du chlorure de silicium $Si\,Cl^4$, et par conséquent du poids atomique 28 pour le silicium.

En général, la loi de H. Kopp et de Woestyn que l'on vient d'appliquer fournit le moyen de déduire, dans une foule de cas, la chaleur atomique des corps simples de la chaleur moléculaire de leurs combinaisons. Prenons quelques exemples. D'après M. Regnault, les chaleurs spécifiques des chlorure, bromure et iodure de plomb, sont les suivantes : 0,0664 — 0,0533 — 0,0427. Si nous multiplions ces nombres par les poids moléculaires 277,4 — 366,2 — 460,1 des trois composés dans lesquels nous supposons $n = 3$, nous obtenons les produits :

$PbCl^2$	18,4
$PbBr^2$	19,5
PbI^2	19,6

En soustrayant de ces trois produits la chaleur atomique du

par un certain nombre n, n', n'' d'atomes p, p', p'', la chaleur moléculaire CM de ce composé sera

$$CM = npc + n'p'c' + n''p''c'' + \dots$$

et comme d'après la loi de Dulong et Petit $pc = p'c' = p''c''$ on a

$$CM = (n + n' + n'' + \dots)\, pc$$

pc étant égal à 6,4. Cet énoncé exprime la même proposition que celui qui est donné dans le texte, d'après M. H. Kopp.

1. Elle offre pourtant quelques exceptions qui sont relatives à certains sulfures et oxydes métalliques (H. Kopp).

plomb 6,5 on obtient les nombres 11,9 — 13,0 — 13,1 qui représentent les capacités calorifiques des 2 atomes de chlore, de brome, d'iode contenus dans le chlorure, le bromure, l'iodure de plomb. La moitié de ces nombres, soit 5,9 — 6,5 — 6,55, représente donc la chaleur atomique du chlore, du brome et de l'iode, et l'on voit que la chaleur atomique du chlore contenu dans un chlorure solide se rapproche sensiblement de la moyenne 6,4. Et cette conclusion paraît légitime, car le chlorure de plomb offre certainement la même composition atomique que le bromure et l'iodure. Au reste, l'accord que nous constatons ici entre les chaleurs atomiques calculées et les chaleurs atomiques déduites de l'observation directe, pour Br et pour I, n'aurait pas lieu si nous faisions une autre hypothèse sur la constitution des composés dont il s'agit, par exemple si nous posions $n = 2$. Ce point sera développé plus loin.

Ajoutons que M. Regnault a pu déduire la chaleur atomique des métaux alcalins, potassium, sodium, lithium, de la capacité calorifique de leurs combinaisons, et que les valeurs ainsi calculées se sont trouvées d'accord avec les résultats des expériences directes faites plus tard avec les métaux isolés.

Il convient de remarquer aussi que les équivalents thermiques des métaux tels que M. Regnault les a déduits de leurs chaleurs spécifiques se confondent avec nos poids atomiques, et que l'illustre physicien a reconnu depuis longtemps la haute valeur de la loi de Dulong et Petit pour la fixation des poids atomiques [1].

Prenons un dernier exemple dans l'ordre d'idées qui nous occupe.

Le poids atomique du mercure est-il 100 ou 200? Dans le premier cas, si nous représentons 100 de mercure par *Hg*, les chlorures, bromures et iodures mercureux et mercuriques sont représentés par les formules suivantes :

Composés mercureux.	Composés mercuriques.
Hg^2Cl	$HgCl$
Hg^2Br	$HgBr$
Hg^2I	HgI

1. Voir la note de la page 102.

Dans le second cas, si nous représentons 200 de mercure par le symbole Hg, ils sont formés de :

Composés mercureux.	Composés mercuriques.
Hg^2Cl^2	$HgCl^2$
Hg^2Br^2	$HgBr^2$
Hg^2I^2	HgI^2

A en juger d'après les chaleurs spécifiques de ces composés, c'est le second système de formules qu'il faut préférer. En effet, en prenant pour poids atomique du mercure 200, on a pour les composés mercureux n = 4, et pour les composés mercuriques n = 3, et les chaleurs moléculaires qu'on peut calculer, d'après la formule CM = n × 6,4, sont sensiblement égales à celles qu'on déduit directement des chaleurs spécifiques données par l'expérience.

Formules.	Chaleurs spécifiques.	Poids moléculaires. — Hg = 200	Produits des chaleurs spécifiques par les poids moléculaires. — Chaleurs moléculaires expérimentales.	Chaleurs moléculaires calculées. — $n \times 6{,}4$
$HgCl^2$	0.0689	271	18.67	19.2
HgI^2	0.0420	454	19.06	19.2
Hg^2Cl^2	0.05205	471	24.51	25 6
Hg^2I^2	0.0385	654	25.18	25.6

Ici, l'accord est très-sensible entre les valeurs calculées et celles qui sont déduites de l'observation. Il n'en serait plus de même si l'on adoptait le premier système de formules où l'on a n = 2 pour les composés mercuriques et n = 3 pour les composés mercureux.

Formules.	Chaleurs spécifiques.	Equivalents. Hg = 100	Produits des chaleurs spécifiques par les équivalents. — Chaleurs moléculaires observées.	Chaleurs des équivalents calculées. — $n \times 3{,}2$
*Hg*Cl	0.0689	135,5	9.33	6.4
*Hg*I	0.0420	227	9.53	6.4
Hg^2Cl	0.05205	235,5	12.25	9.6
Hg^2I	0.0385	327	12.59	9.6

Une dernière remarque doit trouver place ici. Si les considérations tirées des chaleurs spécifiques des composés chlorés et bromés du mercure sont de nature à fixer notre choix entre les nombres 100 et 200 pour le poids atomique du mercure, il est évident, d'un autre côté, qu'elles ne jettent aucune lumière sur la question de savoir s'il faut doubler ou non les formules des composés mercureux. A la formule Hg^2Cl^2, M. Cannizzaro préfère la formule simple HgCl, qui s'accorde avec la densité de vapeur du calomel. Nous rejetons la dernière formule par la raison que la vapeur du calomel présente une densité anomale (page 83) et non par des considérations tirées des chaleurs spécifiques; car, en doublant la formule, on multiplie en réalité par deux chacun des membres de l'équation $CM = n \times 6,4$, qui, dès lors, nous laisse dans l'incertitude pour résoudre la question proposée. Il en est ainsi dans d'autres cas.

Volatilités moléculaires. — M. Bunsen a découvert une curieuse relation entre les poids moléculaires de certains sels, particulièrement des sels haloïdes et leur volatilité. Qu'on expose des poids égaux (1 centigramme, par exemple) de chlorures, bromures ou iodures alcalins, dans la région la plus chaude d'un même bec de Bunsen, on observera que dans ces conditions, où les quantités de chaleur fournies pendant le même temps sont sensiblement les mêmes, ces divers sels se volatiliseront dans des temps très-inégaux et, à peu de chose près, inversement proportionnels à leurs poids moléculaires, de telle sorte que, en multipliant les temps de volatilisation par les poids moléculaires, on obtient des produits qui, sans être égaux, se rapprochent sensiblement d'une valeur moyenne (4977). Le tableau suivant donne, d'après M. Bunsen, les temps de volatilisation en secondes de 1 centigramme de divers sels haloïdes. Nous y avons ajouté les poids moléculaires correspondants et les pro-

Sels.	Temps de volatilisation.	Poids moléculaires.	Produits.
Chlorure de césium.........	31.3	166	5258
Iodure de potassium........	29.8	165	4934
Chlorure de sodium.........	84.25	58.5	4929
Chlorure de lithium	114.0	42.5	4845
Chlorure de potassium......	65.4	74.6	4879
Bromure de sodium.........	48.8	102 7	5012
Bromure de potassium......	41.6	118.8	4942
Chlorure de rubidium.......	38.6	120.7	4659
Iodure de sodium...........	35.7	149.5	5337
		Moyenne.	4977

duits de ces poids moléculaires par les temps de volatilisation.

Les produits, on le voit, varient entre les nombres 4659 et 5337, c'est-à-dire dans la proportion de 1 à 1.14, tandis que les temps de volatilisation varient entre les nombres 29.8 et 114, c'est-à-dire dans la proportion de 1 à 3.8. Ce résultat, bien qu'il ne soit qu'approché, est significatif, et il ne faut pas oublier que les difficultés de l'expérimentation n'admettent guère une approximation plus grande. Il montre que dans une flamme également chaude il se volatilise, dans le même temps, le même nombre de molécules des sels haloïdes, ou, en d'autres termes, que les *volatilités moléculaires* sont les mêmes.

VII

LE NOUVEAU SYSTÈME DE POIDS ATOMIQUES EST EN HARMONIE AVEC LA LOI DE L'ISOMORPHISME.

La démonstration de ce point ne sera ni longue ni difficile. On a vu dans ce qui précède (page 44) quel parti Berzelius avait tiré de l'isomorphisme pour la fixation de certains poids atomiques, tels que ceux de l'aluminium, du fer. Le principe qui le guidait dans ces considérations était exact : il faut adopter pour les corps simples des poids atomiques tels que les combinaisons analogues et isomorphes reçoivent des formules semblables. Ce principe est respecté par le nouveau système de poids atomiques.

Sans vouloir énumérer ici tous les cas d'isomorphisme que présentent les combinaisons des éléments analogues, rappelons seulement les suivants :

les oxydes,

$$As^2O^3,\ Sb^2O^3\ ;$$

les phosphates et arséniates de sodium,

$$PhO^4,\ Na^2H + 12H^2O,$$
$$AsO^4,\ Na^2H + 12H^2O\ ;$$

les sels d'ammonium correspondants,

$$PhO^4\ (AzH^4)^2H,$$
$$AsO^4\ (AzH^4)^2H\ ;$$

les sulfarsénite et sulfantimonite d'argent,

$$AsS^3Ag^3,$$
$$SbS^3Ag^3;$$

les phosphates, arséniates et vanadates isomorphes du groupe de l'apatite,

$(PhO^4)^3Ca^5Cl$ apatite,
$(PhO^4)^3Pb^5Cl$ pyromorphite,
$(AsO^4)^3Pb^5Cl$ mimétèse,
$(VaO^4)^3Pb^5Cl$ vanadinite.

Nous reviendrons sur ces derniers composés. Bornons-nous à faire remarquer ici que, depuis les travaux de M. Roscoe, le vanadium a reçu un poids atomique tel que la vanadinite, qui est isomorphe avec l'apatite, est représentée par une formule analogue; en second lieu, que le calcium et le plomb, métaux bivalents dans le nouveau système de poids atomiques, ne sauraient être remplacés dans les composés isomorphes que nous considérons par des métaux univalents tels que le potassium ou le sodium.

Ce dernier point mérite d'être mis en lumière. La loi de l'isomorphisme nous enseigne que les métaux alcalins auxquels nous avons joint l'argent, parce qu'il est univalent comme eux, forment un groupe à part, nettement séparé des divers groupes de métaux bivalents, tels que le magnésium et le calcium, le baryum, le strontium, le plomb, etc. Le sulfate et le séléniate d'argent,

SO^4Ag^2,
SeO^4Ag^2,

ne sont-ils pas isomorphes avec le sulfate et le séléniate de sodium anhydre [1],

SO^4Na^2,
SeO^4Na^2?

D'un autre côté, les sulfates et séléniates, les permanganates et perchlorates alcalins, sont isomorphes entre eux et non pas avec les sels correspondants de la série du magnésium. Ainsi on a :

SO^4KH isomorphe avec SeO^4KH (Mitscherlich),

$$SO^4Na^2 + 10H^2O \text{ isomorphe avec } \left\{ \begin{array}{l} CrO^4Na^2 + 10H^2O, \\ SeO^4Na^2 + 10H^2O. \end{array} \right.$$

La même remarque s'applique au perchlorate et au permanganate de potassium, auxquels le nouveau système de poids atomiques permet d'attribuer des formules semblables :

ClO^4K perchlorate de potassium,
MnO^4K permanganate de potassium.

Dans la notation en équivalents, on écrivait :

ClO^7,KO perchlorate de potasse,
Mn^2O^7,KO permanganate de potasse:

L'isomorphisme des chromates et des manganates avec les sulfates et les séléniates mérite pareillement d'être noté : il avait déterminé Berzelius à réduire de moitié les poids atomiques qu'il avait attribués jusque-là au chrome et au manganèse.

L'isomorphisme des chlorures, bromures, iodures, chloroplatinates alcalins est trop connu pour qu'il soit nécessaire d'y insister ici. On admet que le sulfure d'argent et le sulfure cuivreux[1] sont isomorphes, au moins dans leurs combinaisons ; ces sulfures reçoivent des formules atomiques analogues :

Ag^2S sulfure d'argent,
Cu^2S sulfure cuivreux;

1. L'isomorphisme du sulfure cuivreux et du sulfure d'argent a inspiré à V. Regnault les réflexions suivantes, qui sont consignées à la p. 346 du t. II de son *Cours élémentaire de chimie*, 2e édition :

« Le sulfure d'argent naturel est isomorphe avec le sous-sulfure de « cuivre naturel Cu^2S ; ces deux sulfures paraissent pouvoir se rem« placer en toutes proportions, par exemple dans les fahlerz. Nous avons « dit que cet isomorphisme n'existait qu'entre des corps présentant « les mêmes formules chimiques, et nous nous sommes fréquemment « appuyés sur cette loi pour établir les équivalents des corps simples. « Mais le sulfure d'argent présenterait une exception à la loi si nous « écrivions sa formule AgS, c'est-à-dire si nous adoptions pour l'équi« valent de l'argent le nombre 1350. Cette considération a déterminé « plusieurs chimistes à donner au sulfure d'argent la formule Ag^2S, celle « Ag^2O à notre protoxyde d'argent et à prendre le nombre 675 pour l'équi« valent de l'argent. Cette manière de voir est confirmée par plusieurs « autres circonstances sur lesquelles il convient que nous nous arrê« tions un moment. Les physiciens ont démontré par un grand nombre « d'expériences qu'il existait une relation très-simple entre les chaleurs « spécifiques des corps simples et leurs équivalents chimiques. Cette « loi consiste en ce que *les chaleurs spécifiques des corps simples sont « entre elles, à très-peu près, en raison inverse de leurs équivalents.* Or « l'argent ne satisfait à cette loi que si l'on admet pour son équivalent « le nombre 675. De plus, on a reconnu pour les chaleurs spécifiques « des corps composés une loi analogue à celle que nous venons d'indi« quer pour les corps simples. Cette loi consiste à dire que *les chaleurs « spécifiques des corps composés, de même formule, sont entre elles, à « très-peu près, en raison inverse des nombres qui représentent les équi« valents chimiques de ces corps composés.* Or, les sulfures d'argent et « de cuivre satisfont à cette loi si l'on admet la formule Ag^2S pour le « sulfure d'argent.

« Mais si l'on écrit la formule du sulfure d'argent Ag^2S et par consé« quent celle de notre protoxyde d'argent Ag^2O, il faudra écrire la for« mule de la soude Na^2O et non pas NaO, comme nous l'avons fait jus« qu'ici, car nous avons vu que le sulfate d'argent était isomorphe avec

tandis que dans la notation en équivalents on leur attribuait les formules disparates :

AgS sulfure d'argent,
Cu^2S sulfure de cuivre.

D'un autre côté, les métaux dont les poids atomiques ont été doublés par M. Cannizzaro présentent de nombreux cas d'isomorphisme et forment un groupe parfaitement distinct du précédent. Tout le monde connaît l'isomorphisme des azotates de baryum, de strontium, de plomb, qui cristallisent en octaèdres, des carbonates isomorphes avec le spath d'Islande, qui cristallisent en rhomboèdres, savoir :

CO^3Ca'' carbonate de calcium (spath d'Islande),
CO^3Mg'' carbonate de magnésium (giobertite),
CO^3Mn'' carbonate manganeux (diallogite),
CO^3Fe'' carbonate ferreux (sidérose),
CO^3Zn'' carbonate de zinc (smithsonite).

Les sulfates et séléniates clinorhombiques de la série magnésienne qui cristallisent les uns avec 7, les autres avec 6 molécules d'eau, forment deux groupes isomorphes, savoir :

1er groupe clino-rhombique	$SO^4Fe'' + 7H^2O$	sulfate ferreux,
	$SO^4Co'' + 7H^2O$	sulfate de cobalt,
	$SO^4Mn'' + 7H^2O$	sulfate manganeux,
	$SeO^4Fe'' + 7H^2O$	séléniate ferreux;
2e groupe clino-rhombique	$SO^4Mg'' + 6H^2O$	sulfate de magnésium.
	$SO^4Ni'' + 6H^2O$	sulfate de nickel,
	$SO^4Co'' + 6H^2O$	sulfate de cobalt,
	$SO^4Zn'' + 6H^2O$	sulfate de zinc,
	$SeO^4Ni'' + 6H^2O$	séléniate de nickel.

Chose curieuse, dans certaines circonstances, ces mêmes sulfates et séléniates peuvent cristalliser en primes orthorhombiques, et, d'après Mitscherlitch, les sulfates et séléniates de nickel et le séléniate de zinc (avec 7 molécules d'eau) en prismes quadratiques : ils sont donc isodimorphes.

Notons encore les sulfates et séléniates isomorphes qui cristallisent, dans le système anorthique, avec 5 molécules d'eau, savoir :

$SO^4Cu'' + 5H^2O$ sulfate de cuivre,
$SeO^4Cu'' + 5H^2O$ séléniate de cuivre,
$SO^4Mn'' + 5H^2O$ sulfate manganeux,
$SeO^4Fe'' + 5H^2O$ séléniate ferreux.

« le sulfate de soude anhydre. Les sels de potasse et de lithine étant « isomorphes avec les sels correspondants de soude, lorsqu'ils renferment les mêmes quantités d'eau de cristallisation, il faudra formuler « la potasse K^2O et la lithine Li^2O, etc.

D autres sulfates et séléniates isomorphes cristallisent avec 4 molécules d'eau, en prismes clinorhombiques, savoir :

SO^4Mn''	$+ 4H^2O$	sulfate manganeux,
SeO^4Mn''	$+ 4H^2O$	séléniate manganeux,
SO^4Fe''	$+ 4H^2O$	sulfate ferreux.

N'oublions pas enfin, dans l'ordre de combinaisons qui nous occupe, les sulfates doubles isomorphes de la série magnésienne SO^4M'', $SO^4R^2 + 6\ H^2O$ qui cristallisent en prismes clinorhombiques et qui sont très-nombreux, M'' pouvant être représenté par du magnésium, du zinc, du nickel, du cobalt, du fer, du cadmium, du cuivre, et R' par du sodium, du potassium, de l'ammonium, mais non par un métal de l'autre groupe.

Pour les métaux alcalins, on ne connaît aucun sesquioxyde : il en existe d'importants et de caractéristiques dans le groupe des métaux dont les poids atomiques ont été doublés par M. Cannizzaro. Rappelons les sesquioxydes d'aluminium, de fer, de manganèse, de chrome, qui présentent des cas d'isomorphisme dignes d'être notés. Les oxydes suivants cristallisent dans le système rhomboédrique .

Al^2O^3	corindon,
Fe^2O^3	fer oligiste,
$(FeTi)O^3$	fer titané,
Cr^2O^3	oxyde de chrome.

Tous ces corps reçoivent des formules analogues, ainsi que leurs combinaisons isomorphes, parmi lesquelles nous distinguerons les spinelles et les aluns qui cristallisent dans le système régulier :

MgO,Al^2O^3	spinelle,
FeO,Fe^2O^3	oxyde magnétique de fer
MgO,Fe^2O^3	pléonaste,
ZnO,Al^2O^3	gahnite,
ZnO,Fe^2O^3	franklinite.

Les spinelles forment un groupe isomorphe très-naturel, et l'on sait que leurs éléments métalliques se remplacent souvent dans un seul et même cristal, sans que la forme change. Ainsi, pour prendre un seul exemple, on rencontre des cristaux de franklinite dans lesquels Zn est remplacé par Fe ou par Mn et Fe^2 par Mn^2.

Inutile de dresser ici la liste complète des aluns $(SO^4)^3M^2$ $SO^4R^2 + 24\ H^2O$, dans laquelle M est de l'aluminium, du fer,

du manganèse, du chrome, R du potassium, du sodium, de l'ammonium.

Les exemples que nous venons de citer montrent que le nouveau système de poids atomiques est en harmonie avec la loi de l'isomorphisme : les éléments isomorphes ont reçu des poids atomiques tels que les combinaisons semblables où entrent ces éléments reçoivent des formules analogues. En exposant les origines de cette découverte, nous avons déjà indiqué le parti qu'on a pu en tirer, dans certains cas, pour la fixation des poids atomiques, lorsque, pour un élément donné, les considérations d'ordre chimique laissent le choix entre plusieurs valeurs.

Au reste, nous devons faire quelques réserves au sujet des indications que l'on peut tirer de l'isomorphisme, pour la fixation des poids atomiques.

En premier lieu, il faut bien s'entendre sur la définition de l'isomorphisme. Tous les corps qui présentent des formes identiques, même avec une composition semblable, ne sont pas nécessairement isomorphes. Pour qu'ils le soient, il faut que les éléments réputés isomorphes puissent se remplacer dans un seul et même cristal, comme cela a lieu, par exemple, pour l'argent rouge SbS^3Ag^3 (argyrithrose) et pour la proustite AsS^3Ag^3, pour les spinelles, les grenats, pour les aluns, etc. Mais voici d'autres corps présentant des formes identiques et une composition semblable et qui pourtant ne sont pas isomorphes, comme on l'admet quelquefois :

AzO^3Na nitrate sodique,
CO^3Ca carbonate de chaux (spath d'Islande).

AzO^3K nitrate potassique (salpêtre),
CO^3Ca carbonate calcique (aragonite).

Il ne faut pas oublier ceci : étant donnés le nombre immense des combinaisons chimiques et le nombre limité des formes physiques qu'elles peuvent affecter, il peut arriver que des combinaisons dissemblables revêtent la même forme sans que pour cela on soit autorisé à les considérer comme isomorphes. Il en est ainsi, par exemple, pour les deux iodures de mercure Hg^2I^2 et HgI^2, qui cristallisent tous deux dans le système quadratique et dont les angles sont sensiblement les mêmes, comme l'a montré récemment M. des Cloizeaux. En faut-il

conclure qu'ils sont réellement isomorphes? Cela ne paraît pas admissible : on ne pourrait le faire légitimement que si l'on rencontrait des cristaux bien définis où les deux iodures seraient mélangés.

En second lieu, il peut arriver aussi que des combinaisons qui possèdent une structure atomique différente cristallisent sous la même forme et soient véritablement isomorphes. Personne ne niera l'isomorphisme du chlorure du potassium avec le chlorure d'ammonium, de l'alun ammoniacal avec l'alun ordinaire, et pourtant le groupe ammonium AzH^4 offre une structure atomique très-différente du potassium K.

Un des chimistes les plus éminents et les plus compétents en ces matières, M. Marignac, regarde comme isomorphes les fluorures doubles de titane, les oxyfluorures doubles de niobium et les oxyfluorures doubles de tungstène. Il a reconnu que les fluosels et les fluoxysels suivants, qui sont à base de potassium et de cuivre, cristallisent sous des formes sensiblement identiques [1] :

Sels de potassium	$K^2TiFl^6H^2O$;	K^2NbFl^5O,H^2O;	$K^2WFl^4O^2,H^2O$.
Sels de cuivre	$CuTiFl^6,4H^2O$;	$CuNbFl^5O,4H^2O$;	$CuWFl^4O^2,4H^2O$.

Il en est de même pour les fluosels de zinc qui forment la série suivante :

Fluosilicate de zinc	$ZnSiFl^6,6H^2O$,
Fluotitanate de zinc	$ZnTiFl^6,6H^2O$,
Fluostannate de zinc	$ZnSnFl^6,6H^2O$,
Fluoxyniobate de zinc	$ZnNbOFl^5,6H^2O$,
Fluoxymolybdate de zinc	$ZnMoO^2Fl^4,6H^2O$.

L'isomorphisme des fluosilicates, des fluotitanates et des fluostannates est facile à comprendre : ces sels offrent une composition atomique semblable ; mais, pour faire rentrer dans la loi de Mitscherlitch l'isomorphisme des fluorures précédents avec les oxyfluorures, il est nécessaire d'admettre, avec M. Marignac, que l'oxygène et le fluor sont des éléments isomorphes et peuvent se remplacer, par conséquent, dans les combinaisons, atome à atome, sans qu'il en résulte un changement de forme.

On voit par ce qui précède que la loi de l'isomorphisme donne lieu à quelques difficultés et demande à être appliquée avec prudence à la détermination des poids atomiques. On ne

1. *Comptes rendus*, t. LXXXIV.

peut véritablement en tirer un parti utile, au point de vue dont ici il s'agit, qu'en la restreignant à certains groupes de corps analogues et en soumettant les conclusions auxquelles elle peut conduire à un contrôle rigoureux. Voici un exemple. Nous avons mentionné plus haut les combinaisons du niobium : ajoutons que M. Marignac a fait de l'isomorphisme un usage très-judicieux pour la fixation du poids atomique du niobium et du tantale. Le fluorure double de niobium et de potassium est isomorphe avec le fluorure double de tantale et de potassium : les acides tantalique Ta^2O^5 et niobique Ni^2O^5 doivent donc recevoir des formules analogues, et le poids atomique du tantale devient 182 si celui du niobium est 94. Or, ce dernier poids atomique dérive de la densité de vapeur du chlorure de niobium $NbCl^5$ qui a été déterminée par MM. H. Deville et Troost.

C'est ainsi que la loi de l'isomorphisme fournit des aperçus précieux lorsqu'on peut combiner les indications qu'elle donne avec les enseignements positifs tirés de la loi des volumes ou de la loi des chaleurs spécifiques. Pour la détermination des poids atomiques et des poids moléculaires, ces dernières lois apportent à la chimie un secours plus efficace que la loi de l'isomorphisme, bien que l'énoncé de ces lois ne soit pas rigoureusement exact au point de vue physique. Nous avons déjà fait remarquer cela en ce qui concerne la loi des chaleurs spécifiques (page 91), qui est une loi approchée. La même remarque s'applique, bien qu'à un degré moindre, aux lois des volumes. En effet, les lois de Gay-Lussac et celle d'Avogrado et d'Ampère sont sous la dépendance de la loi de Mariotte et doivent en suivre, en quelque sorte, les variations.

CHAPITRE VI

LE NOUVEAU SYSTÈME DES POIDS ATOMIQUES RESPECTE ET PERMET DE FAIRE RESSORTIR LES ANALOGIES QUI EXISTENT ENTRE LES CORPS.

M. DUMAS. M. MENDELÉEFF.

I

Le nouveau système de poids atomiques permet de faire ressortir de nombreuses analogies que l'on a découvertes en chimie, soit entre les éléments eux-mêmes, soit entre les combinaisons, soit entre les réactions. Ceci touche aux questions les plus diverses et les plus élevées de la science. C'est un vaste chapitre, que l'on pourrait développer longuement. Nous essayerons de l'ébaucher.

La chimie n'est pas seulement un recueil immense de faits, c'est la science qui apprend à les classer et à les coordonner. Et la classification doit commencer avec les éléments eux-mêmes. On sait que depuis longtemps divers essais ont été tentés dans cette direction. Le premier, qui a été le plus heureux, est dû à M. Dumas. Étant admise la distinction entre les métaux et les métalloïdes, M. Dumas a proposé de partager ces derniers corps en 5 familles, savoir : celle de l'hydrogène, celle du chlore, celle du soufre, celle du phosphore, celle du bore. Et le principe de cette classification était celui de la

méthode naturelle : rapprocher les corps qui forment des combinaisons analogues. Sans insister pour le moment sur ce point, qui sera développé plus tard, nous nous bornons à rappeler la répartition que M. Dumas a faite des métalloïdes en cinq familles[1] :

1re famille. Hydrogène.

2e famille. Fluor, chlore, brome, iode.

3e famille. Sélénium, soufre. Appendice, oxygène.

4e famille. Phosphore, arsenic. Appendice, azote.

5e famille. Bore, silicium. Appendice, carbone.

A cet essai de classification le temps a apporté peu de changements. Les corps ajoutés comme appendices sont devenus les chefs de leur famille respective. Le bore a dû être séparé du carbone et du silicium. Voilà tout. Pour les métaux, on a essayé depuis longtemps d'établir des groupes du même genre. Mais ici le problème est beaucoup plus compliqué, par la raison que, pour un grand nombre de métaux, les analogies sont moins prononcées, et qu'entre les termes extrêmes de chaque groupe il se manifeste quelques divergences dans les propriétés et dans la forme des combinaisons. Certains métaux servent ainsi de transition entre les divers groupes, et ces termes intermédiaires ne laissent pas que d'être un embarras pour la classification. Néanmoins on a établi diverses familles de métaux. Citons en premier lieu le groupe des métaux alcalins, auxquels on peut ajouter, comme appendice, l'argent, le thallium et, jusqu'à un certain point, le cuivre et l'or.

Un second groupe comprend :

Le calcium,
Le strontium,
Le baryum.

On peut y joindre d'un côté ;

Le plomb,

1. Traité de chimie appliqué aux arts. T. I. Introduction, page LXXVII. La dénomination de *métalloïdes* est de Simon, qui l'a proposée, en 1808, pour désigner les métaux alcalins et terreux, semblables aux métaux proprement dits. A partir de 1811, Berzelius appliqua cette dénomination de « métalloïdes » aux éléments non métalliques. (H. Kopp. Geschichte der Chemie. T. III, p. 96.)

de l'autre :

Le magnésium,
Le zinc,
Le cadmium.

Le cobalt, le nickel, le fer et le manganèse se rattachent à la série précédente par le zinc. Mais ce groupe présente quelques difficultés pour la classification, car le fer et le manganèse, qui offrent quelques analogies avec les métaux de la série magnésienne, se rapprochent, par un autre côté, du chrome et aussi de l'aluminium.

Un autre groupe de métaux se rattache au silicium et comprend :

Le titane,
Le zirconium,
L'étain.

A la famille de l'azote, du phosphore et de l'arsenic se rattachent les métaux suivants :

Le vanadium,
L'antimoine,
Le bismuth,
Le niobium,
Le tantale.

Le molybdène et le tungstène offrent beaucoup d'analogies l'un avec l'autre et se rattachent au chrome et à l'uranium.

Le cuivre est difficile à classer. Par la forme de ses combinaisons, il n'est pas éloigné du mercure ; mais il présente aussi des analogies avec l'argent et se rapproche, par ce côté, des métaux alcalins.

Enfin les métaux qui accompagnent le platine ont toujours été rangés dans une même famille, que l'on peut sous-diviser en trois tribus, savoir : ruthénium-osmium, rhodium-iridium, palladium-platine.

Les métaux qui font partie de ces familles ou tribus sont caractérisés par l'analogie des combinaisons qu'ils forment avec les métalloïdes, particulièrement avec l'oxygène et le chlore, car ici les combinaisons hydrogénées font malheureusement défaut. Les composés dont il s'agit reçoivent des formules analogues pour un même groupe de métaux, si l'on attribue à ces derniers des poids atomiques convenables. D'un groupe à l'autre, les métaux diffèrent par la forme de leurs combinaisons. On sait cela, et ce point sera développé plus loin. Ce qu'on ignorait, et qui a été parfaitement établi depuis

quelques années, c'est que les propriétés caractéristiques des éléments, propriétés qui déterminent leurs formes de combinaison, sont sous la dépendance des poids atomiques.

Divers savants, MM. Gladstone, Cooke, Pettenkofer, Odling, Kremers, Dumas, avaient signalé certaines relations numériques entre les poids atomiques des corps appartenant à un même groupe.

Ainsi, pour citer, d'après M. Dumas, quelques exemples, on remarque les rapports très-simples entre les « équivalents » des corps appartenant aux familles de l'oxygène, du lithium, du magnésium. Les nombres qui expriment ces « équivalents » font partie de progressions arithmétiques a + xd :

	Oxygène.	Soufre.	Sélénium.	Tellure.
a = 8	8	16	40	64
d = 8	a	a + d	a + 4d	a + 7d

	Lithium.	Sodium.	Potassium.
a = 7	7	23	39
d = 2 × 8	a	a + d	a + 2d

	Magnésium	Calcium.	Strontium.	Barytum.
a = 12	12	20	44	68
d = 8	a	a + d	a + 4d	a + 7d

On remarquera, et M. Pettenkofer avait déjà relevé ce fait, que pour ces trois familles les différences entre les équivalents des éléments analogues sont représentées par 8 ou par un multiple de 8.

Pour les familles du fluor et de l'azote, on trouve les rapports suivants, qui sont un peu moins simples :

	Fluor.	Chlore.	Brome.	Iode.
a = 19	19	35.5	80	127
d = 16 5	a	a + d	a + 2d + d′	2a + 2d + 2d′
d′ = 28				

	Azote.	Phosphore.	Arsenic.	Antimoine.	Bismuth.
a = 14	14	31	75	119	207
d = 17	a	a + d	a + d + d′	a + d + 2d′	a + d + 4d′
d′ = 44					

La comparaison de ces relations numériques a conduit à un rapprochement ingénieux : si les radicaux homologues de la chimie organique sont formés par l'addition à un composé donné de $n\mathrm{CH}^2$, n'est-il pas permis de supposer que les métaux eux-mêmes sont formés par addition à des radicaux primordiaux d'une même espèce de matière, différant seulement par son mode de condensation? C'était l'hypothèse de Prout

qui revenait sous une autre forme, mais sans admettre, même ainsi transformée, une conclusion définitive. Néanmoins, de tous ces faits et de toutes ces considérations, on peut retenir ceci : les propriétés des corps sont sous la dépendance des poids atomiques, et, lorsque l'on remarque entre un certain groupe de corps simples une grande analogie, on constate aussi une certaine régularité dans l'accroissement de leurs poids atomiques

II

Dans ces derniers temps, les travaux de M. Mendéléeff ont jeté un jour nouveau sur les relations qui existent entre les poids atomiques des corps simples et leurs propriétés. Celles-ci sont fonction des poids atomiques, et cette fonction est *périodique*. Telle est la proposition énoncée par le chimiste russe. Elle n'est point limitée à tel ou tel groupe d'éléments : elle embrasse tous les corps simples de la chimie. Elle ne se borne pas à poursuivre certaines analogies, mais elle considère l'ensemble des propriétés physiques et chimiques. Elle est simple dans son principe, féconde dans ses conséquences. Tous les éléments sont rangés dans un seul cadre d'après la valeur croissante de leurs poids atomiques. On constate alors que les chiffres qui expriment ces poids atomiques ne diffèrent, d'un élément à l'autre, que de quelques unités. On remarque aussi que les propriétés se modifient graduellement, avec l'accroissement du poids atomique; mais ces modifications ne progressent pas d'une manière continue, depuis le premier terme jusqu'au dernier : elles parcourent plusieurs cycles ou périodes. Les différences entre les poids atomiques des éléments voisins sont sensiblement égales, mais elles ne le sont pas rigoureusement. Et même on constate dans quelques cas des écarts assez considérables, comme s'il existait des lacunes entre deux éléments voisins. M. Mendéléeff en a indiqué plusieurs. Et, chose remarquable, une de ces lacunes a été comblée depuis. Le gallium de M. Lecoq de Boisbaudran avait sa place marquée dans le cadre de M. Mendéléeff. D'après le nombre, très-rapproché du véritable, assigné à son poids atomique, sa densité avait été exactement prévue. C'est donc une puissante synthèse que celle du chimiste russe, et il sera nécessaire d'en tenir compte désormais, toutes les fois qu'il s'agira de classer les corps

d'après leurs propriétés et leurs réactions, ou, en un mot, de voir les choses de la chimie de haut et dans leur ensemble.

Pour exposer la conception de M. Mendéléeff, choisissons un premier exemple :

Prenons les 14 éléments dont les atomes sont les plus légers après celui de l'hydrogène, et disposons-les en deux séries horizontales, suivant la progression de leurs poids atomiques.

Li = 7;	Gl = 9,4;	Bo = 11;	C = 12;	Az = 14;	O = 16;	Fl = 19
Na = 23;	Mg = 24;	Al = 27,3	Si = 28;	Ph = 31;	S = 32;	Cl = 35,5

Dans ces deux groupes de corps simples les propriétés physiques et les caractères chimiques éprouvent des modifications graduelles à mesure que les poids atomiques s'élèvent. Ainsi les densités s'accroissent régulièrement de manière à atteindre un maximum vers le milieu des séries, pour diminuer ensuite. Et les volumes atomiques, c'est-à-dire les volumes qu'occuperaient des quantités qui seraient proportionnelles aux poids atomiques et qui sont les quotients des poids atomiques par les densités, suivent naturellement une progression inverse de celle des densités : ils décroissent régulièrement de façon à atteindre un minimum vers le milieu des séries (voir plus loin le tableau).

Ainsi, pour ne prendre que le second groupe (les trois derniers termes du premier sont gazeux) on a, pour les différents corps simples qui le composent, les densités et les volumes atomiques suivants :

	Na	Mg	Al	Si	Ph	S	Cl
Densités.	0.97	1.75	2.67	2.49	1.84	2.06	1.38
Vol. atomiques.	24	14	10	11	16	16	27

On constate, en outre, que la volatilité diminue depuis le sodium jusqu'au silicium et qu'elle augmente ensuite à partir du silicium.

Les caractères chimiques des métaux qui font partie de ces deux groupes éprouvent, de même, des variations régulières. D'un terme à l'autre, on constate des différences dans les propriétés chimiques fondamentales, différences qui se traduisent par la forme des combinaisons. Et parmi ces combinaisons M. Mendéléeff a considéré celles où entre l'hydrogène, le chlore et surtout celles qui sont formées par l'oxygène. Dans les deux groupes, les trois premiers termes ne forment pas de

combinaisons avec l'hydrogène : ces combinaisons existent pour les quatre derniers et l'on note ici cette particularité remarquable, que dans ces composés hydrogénés le nombre des atomes d'hydrogène va décroissant régulièrement de 4 à 1. (Voir le tableau suivant.)

Comme nous venons de le faire remarquer, les métaux qui forment les premiers termes des deux groupes précédents n'entrent pas en combinaison avec l'hydrogène; par contre ils s'unissent au chlore et leur capacité de combinaison pour cet élément s'accroît régulièrement. Cette double variation est indiquée dans le tableau suivant :

$LiCl$	$GlCl^2$	$BoCl^3$	CCl^4; CH^4	AzH^3	OH^2	FlH
$NaCl$	$MgCl^2$	$AlCl^3$	$SiCl^4$; SiH^4	PhH^3	SH^2	ClH

Pour les composés oxygénés on remarque une régularité du même genre : le nombre des atomes d'oxygène que peuvent prendre les éléments qui forment les deux groupes croît régulièrement depuis le premier jusqu'au dernier.

Li^2O	Gl^2O^2*	Bo^2O^3	C^2O^4*	Az^2O^5	»	»
Na^2O	Mg^2O^2*	Al^2O^3	Si^2O^4*	Ph^2O^5	S^2O^6*	Cl^2O

Une autre particularité digne d'intérêt consiste en ceci, que les fonctions chimiques de tous ces composés oxygénés se modifient graduellement et régulièrement d'un terme à l'autre, les premiers étant des bases fortes, les intermédiaires des corps indifférents, les derniers des acides puissants.

Or, ce qu'il y a de caractérisque dans toutes ces variations, c'est qu'elles se produisent de la même façon *dans les deux groupes*, de telle sorte que le premier terme de l'un corresponde au premier de l'autre (Li à Na), le second au second (Gl à Mg), et ainsi de suite. En supposant tous ces éléments rangés les uns à la suite des autres on distingue, en ce qui concerne les variations de propriétés, *deux périodes* : l'une commençant avec le lithium, la seconde avec le sodium. C'est ce que M. Mendéléeff nomme *la loi périodique*. Il l'étend à tous les corps simples et il l'exprime dans les termes suivants: *les propriétés des éléments* (et par conséquent celles des com-

1. Les formules marquées d'un * ont été doublées dans le but de faire mieux ressortir la régularité dont il s'agit.

posés qu'ils peuvent former) *se trouvent en relation périodique avec leurs poids atomiques.*

Dans le tableau suivant tous les corps simples sont rangés d'après la progression de leurs poids atomiques et sont disposés, en outre, en deux séries, les unes horizontales, les autres verticales.

Les séries horizontales comprennent des éléments voisins par leurs poids atomiques et dont les propriétés se modifient graduellement, de façon à parcourir la période.

Les séries verticales comprennent les éléments qui se rapprochent par l'ensemble de leurs propriétés et qu'on pourrait nommer homologues. Les éléments inscrits dans ces séries verticales forment les familles naturelles.

H = 1	Li	Gl	Bo	C	Az	O	Fl			
Poids atom.	7.02	9.3	11.0	12	14.04	15.96	19.1			
Densités.	0.59	2.1	2 68	3.3	»	»	»			
Vol. atom.	11.9	4.4	4.1	3.6	»	»	»			
	Na	Mg	Al	Si	Ph	S	Cl			
Poids atom.	23	24	27.3	28	31	32	35.5			
Densités.	0.97	1.74	2.49	2.56	2.3	2.04	1.38			
Vol. atom.	23.7	13.8	10.7	11.2	13.5	15.7	25.7			
	K	Ca	?	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Poids atom.	39.14	39.90	»	48	51.2	52.4	54.8	55.9	58.6	58.6
Densités.	0.86	1.57	»	»	5.5	6.8	8.0	7.8	8.5	8.8
Vol. atom.	45.4	25.4	»	»	9.3	7.7	6.9	7.2	6.9	6.7
	Cu	Zn	Ga	?	As	Se	Br			
Poids atom.	63.3	64.9	69,9	72	74.9	78	79.75			
Densités.	8.8	7.15	5.96	»	5.67	4.6	2.97			
Vol. atom.	7.2	9.1	1.17	»	13.2	16.9	26.9			
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	?	Ru	Rh	Pd
Poids atom.	85.2	87.2	89.6	90	94	95.8	»	103.5	104.2	106.2
Densités.	1.52	2.50	»	4.15	6.27	8.6	»	11 3	12.1	11.5
Vol. atom.	56.1	34.9	»	21.7	15.0	11.1	»	9.2	8.6	9.2
	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I			
Poids atom.	108	111.6	113.4	117.8	122	128?	127			
Densités.	10.5	8.65	7.42	7.29	6.7	6.25	4.95			
Vol. atom.	10.2	12.9	15.3	16.1	18.2	20.5	25.6			
	Cs	Ba	Ce	La	?	Di				
Poids atom.	132.15	136.8	137	139	»	147				
Densités	»	3.75	»	»	»	»				
Vol. atom.	»	36.5	»	»	»	»				

	?	?	Er	?	Ta	W	?	Os	Ir	Pt
Poids atom.	»	»	170.6	»	182	84	»	198.6	196.7	196.7
Densités.	»	»		»	10.8?	19.13		21.4	21.15	21.15
Vol. atom.	»	»	»	»	16.9	9.6	»	9.3	9.3	9.3
	Au	Hg	Tl	Pb	Bi					
Poids atom.	196.2	200	203.6	206.4	210					
Densités.	19.3	13.59	11.86	11.83	9.82					
Vol. atom.	10.2	14.7	17.1	18 1	21.1					
	?	?	?	Th		U				
Poids atom.	»	»	»	233.9		240?				
Densités.	»	»	»	7.7		18.3				
Vol. atom.	»	»	»	30.4		13 1				

Nous avons donné ce tableau dans toute son étendue, afin de permettre au lecteur d'apprécier à sa juste valeur l'essai de classification dont il s'agit et qui embrasse, pour la première fois, tous les éléments de la chimie. Sans doute cet essai présente encore certaines imperfections, mais elles sont inhérentes en partie, à l'état d'incertitude de nos connaissances actuelles, surtout en ce qui concerne les éléments rares. Ainsi, on remarquera que le tellure n'est pas à sa place, en supposant que son poids atomique soit exactement déterminé. Si le tellure était l'élément intermédiaire entre l'antimoine et l'iode il devrait posséder un poids atomique de 125 environ. On peut se demander aussi si le cuivre est bien placé : il est séparé de certains éléments, par exemple du mercure, dont il semble se rapprocher. D'autres corps simples, tels que le cobalt et le nickel, dont les poids atomiques et les densités sont identiques ou à peu près, soulèvent, de même, une difficulté; d'après le principe de la classification, leurs autres propriétés devraient pareillement se confondre, ce qui n'est pas le cas. Toutefois on sait que ces métaux sont très-voisins l'un de l'autre. Il en est de même avec le chrome, le manganèse, le fer, qui sont rangés l'un à côté de l'autre dans une même série horizontale et dont les poids atomiques diffèrent très-peu. Par contre, on constate de grandes différences de propriétés entre le vanadium et le brome, entre le potassium et le calcium, entre le rubidium et le ruthénium qui sont pourtant si voisins par leurs poids atomiques. Dans le même ordre d'idées on est obligé de reconnaître que les variations ou dégradations de propriétés sont loin de progresser régulièrement et de la même façon dans les diffé-

rents groupes. Tantôt elles sont très-fortes, comme dans le premier, pour le carbone, l'azote, l'oxygène, le fluor; tantôt peu sensibles, comme nous venons de le constater pour les derniers termes du troisième groupe. En un mot, s'il est vrai de dire, d'une manière générale, que les propriétés des corps subissent des modifications périodiques avec l'accroissement des poids atomiques, la loi de ces modifications nous échappe et cette loi ne paraît pas simple; car, d'une part, on constate que ces accroissements sont loin d'être réguliers, les différences entre les poids atomiques d'éléments voisins variant entre des limites assez étendues, et sans qu'on puisse découvrir des régularités dans ces variations; d'autre part, il faut reconnaître que les dégradations de propriétés, ou si l'on veut les écarts plus ou moins grands entre les propriétés d'éléments voisins, ne paraissent pas dépendre de la valeur des différences entre les poids atomiques. Ce sont là des difficultés.

Ce qui frappe, au premier coup d'œil, dans le tableau précédent, ce sont les lacunes que l'on remarque entre deux éléments dont les poids atomiques présentent une différence plus grande que 2 ou 3 unités, lacunes qui marquent par conséquent une interruption dans la progression des poids atomiques. Entre le zinc (64.9.) et l'arsenic (74.9) il en existait deux; l'une d'elles a été récemment comblée par la découverte du gallium. Au reste, nous devons faire remarquer que les idées qui ont dirigé M. Lecoq de Boisbaudran dans la « recherche » du gallium (car cette grande découverte n'est pas due au hasard) n'ont rien de commun avec la conception de M. Mendéléeff. Ajoutons que si le gallium a comblé une lacune entre le zinc et l'arsenic, que si d'autres lacunes pourront être comblées par la suite, il n'est nullement prouvé que les poids atomiques des nouveaux éléments seront ceux que leur assignerait le principe de classification qui vient d'être exposé.

Il faut remarquer, en effet, que le poids atomique du gallium est sensiblement différent de celui qui a été prévu par M. Mendéléeff. Dans cet ordre d'idées, il est possible que l'avenir nous réserve la découverte d'un nouvel élément dont le poids atomique se rapprochera beaucoup de celui d'un élément connu ou se confondra avec lui, comme le poids atomique du nickel se confond avec celui du cobalt, comme celui du potassium se rapproche beaucoup de celui du calcium, et une telle découverte ne comblerait pas une lacune prévue. De fait, si le cobalt

était inconnu, le principe de classification de M. Mendéléeff ne le ferait pas découvrir. Il y a là une imperfection qui est due sans doute à ce fait que nous avons signalé plus haut, que les accroissements des poids atomiques des éléments qui font partie d'une même période (série horizontale) n'offrent rien de régulier.

III

Parmi les propriétés physiques qui sont sous la dépendance des poids atomiques, nous n'avons mentionné jusqu'ici que la densité. D'autres propriétés physiques paraissent éprouver, de même, des variations périodiques avec la valeur croissante des poids atomiques. Nous citerons en particulier la malléabilité, la fusibilité et la volatilité, la conductibilité pour la chaleur et l'électricité. Sans entrer dans des détails à ce sujet, nous nous bornerons à résumer toutes ces données, en nous servant d'une construction graphique due à M. Lothar Meyer qui a donné des développements circonstanciés et importants à l'idée de M. Mendéléeff. (Voir à la fin du volume.)

Les éléments sont rangés sur l'axe des abscisses à des distances du zéro proportionnelles à leurs poids atomiques, chaque élément occupant un point déterminé sur l'axe. A ce point s'élève une ordonnée qui représente le volume atomique de l'élément donné. La courbe qui joint les extrémités des ordonnées représente, en conséquence, les variations des volumes atomiques. En raison de l'absence ou de l'incertitude des données, relatives à certains éléments gazeux où à d'autres peu étudiés, la courbe n'a pu être tracée entièrement. On remarque en particulier une lacune importante entre le didymium et le tantale, et, dans d'autres endroits, des lignes ponctuées, sur le trajet desquelles certains volumes atomiques inconnus se trouvent extrapolés [1]. Cela étant posé, la construction graphique fait voir immédiatement que les variations des volumes atomiques (et par conséquent des densités) sont périodiques. A partir du lithium la courbe s'infléchit jusqu'à ce qu'elle arrive à un minimum qui correspond au bore, puis elle se relève, de façon

1. On peut déterminer indirectement les volumes atomiques des éléments en les déduisant des volumes moléculaires de leurs combinaisons liquides ou solides (voir le chapitre VII).

à atteindre un second maximum situé au sodium. De là elle s'abaisse de nouveau pour s'élever ensuite et atteindre un troisième maximum au point correspondant au potassium. Et ainsi de suite. Or on constate que la position qu'occupent les éléments sur cette courbe est en rapport avec leurs propriétés physiques et chimiques.

D'abord, en ce qui concerne les densités il est évident, d'après le principe même de la construction de la courbe, que les métaux légers (à volumes atomiques considérables) doivent occuper les maxima et les métaux lourds (à volumes atomiques faibles) les minima ; mais ce qu'il importe de faire remarquer c'est que, à volumes atomiques sensiblement égaux, deux métaux peuvent posséder des propriétés très-différentes, suivant qu'ils sont placés sur une branche ascendante ou sur une branche descendante de la courbe.

La ductilité, la fusibilité, la volatilité des éléments sont en rapport avec leurs poids atomiques et subissent avec l'accroissement du poids atomique des variations périodiques. Sont ductiles les métaux légers qui occupent les sommets de la courbe ou qui sont situés immédiatement après ceux là sur les branches descendantes. Sont partiellement ductiles les métaux lourds occupant les minima de la courbe ou, près des minima, les branches ascendantes, dans les IVe, V^e et VIe groupes [1]. Prenons pour exemple le IVe groupe qui comprend les éléments placés, d'après la progression de leurs poids atomiques, entre le potassium et le rubidium. Les métaux légers, potassium et rubidium, qui occupent les sommets sont ductiles. Pour les éléments placés sur la branche descendante la ductilité devrait ensuite décroître jusqu'à ce qu'on rencontre sur la déclivité de cette branche des métaux cassants comme le vanadium, le chrome, le manganèse. A partir du fer, qui vient ensuite, la ductilité augmente pour les éléments qui occupent les minima ou qui sont situés immédiatement après sur la branche ascendante. Le cuivre ductile est le dernier de ceux-là. A partir du gallium la ductilité décroît de nouveau; l'arsenic est cassant.

On voit donc que pour les éléments du IVe groupe, tandis que la densité augmente et diminue régulièrement avec l'accroissement du poids atomique, depuis le potassium jusqu'au rubidium, la ductilité diminue et augmente deux fois : en ce

[1] Les trois premiers groupes ne renferment que des métaux lourds.

qui concerne la ductilité, les variations parcourent donc deux périodes au lieu d'une, comme cela a lieu pour la densité. On constate aussi que des éléments, qui ont sensiblement le même volume atomique, tels que le chrome et le cuivre, le vanadium et le zinc, diffèrent notablement par leur ductilité; le vanadium et le chrome placés sur la branche descendante sont cassants, le cuivre et le zinc sont ductiles, quoique à des degrés différents. Et puisque nous avons appelé l'attention sur les éléments rangés dans le IVe groupe, entre le potassium et le rubidium, faisons remarquer qu'il existait une lacune considérable entre le zinc (Zn = 64,9) et l'arsenic (As = 74,9). C'est là que M. Mendéléeff a placé son « ékaluminium » qui est le gallium de M. Lecoq de Boisbaudran.

D'après la place de cet élément, entre le zinc et l'arsenic, mais plus près du zinc, M. Mendéléeff a pu prédire que sa densité serait d'environ 5, 9. Or, M. Lecoq de Boisbaudran l'a trouvée = 5, 96. D'après la place que le gallium occupe dans la troisième série verticale de la page 115, l'éminent chimiste russe a pu le rapprocher de l'aluminium et ce rapprochement s'est trouvé exact. M. Lecoq de Boisbaudran a décrit un alun de gallium : l'oxyde de gallium se rapproche donc de l'oxyde d'aluminium.

Ce serait sortir des limites que nous nous sommes imposées dans cet opuscule que de poursuivre par de nouveaux développements et par de nouveaux exemples les relations qui existent entre les poids atomiques et d'autres propriétés physiques. Qu'il nous suffise de dire que la fusibilité et la volatilité éprouvent, avec la progression des poids atomiques, des variations analogues à celles qu'éprouvent la densité et la ductilité. Pareillement, la forme cristalline et la dilatabilité par la chaleur paraissent être sous la dépendance des poids atomiques. On connaît les recherches exactes de M. Fizeau sur les coefficients de dilatation d'un certain nombre de corps simples [1]. Les résultats que l'illustre physicien a obtenus montrent que ce coefficient augmente et diminue régulièrement, à mesure que le poids atomique s'élève. Ici encore on remarque la périodicité dans les variations de propriétés qui est le trait saillant de la loi de Mendéléeff [2].

Les relations qui existent entre les poids atomiques et les

1. Comptes rendus, t. LXVIII, p. 1125.
2. M. L. Meyer a mis en lumière l'influence des poids atomiques sur la

chaleurs spécifiques ont été découvertes par Dulong et Petit. Nous les avons exposées p. 89, en faisant remarquer que les chaleurs atomiques ne sont pas rigoureusement égales, mais que la loi de Dulong et Petit est sujette à des perturbations : dans une certaine mesure ces dernières sont dues à l'état d'impureté, au défaut d'homogénéité des corps solides et aux variations qu'éprouvent les chaleurs spécifiques pour un seul et même corps, suivant la température. Mais M. Lothar Meyer a fait remarquer que les éléments qui n'obéissent que d'une manière approximative à la loi de Dulong sont en général ceux dont les poids atomiques sont faibles aussi bien que les volumes atomiques. Il en est ainsi pour le bore, le carbone, le silicium.

Parmi les éléments à poids atomiques faibles et qui obéissent à la loi de Dulong et Petit, il faut ranger le lithium, le sodium, le magnésium, le potassium : ceux-là ont, par contre, un volume atomique élevé, c'est-à-dire une densité faible. On est donc conduit à admettre que les perturbations que subit la loi de Dulong et Petit sont dues non-seulement aux circonstances qu'on a énumérées plus haut, mais se trouvent aussi en relation avec les volumes différents qu'occupent les dernières particules des corps, c'est-à-dire avec les volumes atomiques. Les atomes qui occupent les volumes les plus faibles ont une chaleur atomique un peu plus faible ou, en d'autres termes, exigent un peu moins de chaleur pour subir les mêmes variations de température que les atomes plus « volumineux » des autres éléments.

Quoi qu'il en soit, Dulong et Petit ont montré les premiers, que les chaleurs spécifiques des corps simples solides sont sous la dépendance des poids atomiques, car elles décroissent régulièrement à mesure que ceux-ci augmentent. Et ici, il faut le remarquer, la variation n'est point périodique.

Voici une dernière relation qui existe entre les poids atomiques et une propriété physique des corps, le pouvoir qu'ils ont d'émettre des radiations lumineuses. M. Lecoq de Bois-

dilatation par la chaleur en construisant une table analogue à celle de la page 115, mais dans laquelle les séries verticales sont disposées de telle sorte que trois derniers termes du troisième groupe Fe, Co, Ni, deviennent les premiers du quatrième. Nous renvoyons pour ces développements à l'excellent ouvrage de M. Lothar Meyer. Le même savant a indiqué et discuté les relations qui existent entre les poids atomiques et le coefficient de réfrangibilité, la conductibilité pour la chaleur et l'électricité. (*Die Modernen Theorien der Chemie*. Breslau, 1877.)

baudran a constaté, en effet, que pour des éléments analogues, tels que le potassium, le rubidium, le césium, — le calcium, le strontium, le baryum, — l'aluminium, le gallium, l'indium, les accroissements des poids atomiques sont proportionnels aux accroissements des longueurs d'onde qui correspondent aux raies spectrales que donnent ces métaux. C'est une idée profonde que l'éminent savant a développée devant la Société chimique de Paris, mais qui n'a pas encore reçu une publicité suffisante. Nous devons nous borner à l'énoncer, en faisant remarquer que la découverte du gallium lui a donné une confirmation éclatante et que le poids atomique de ce métal a pu être calculé très-exactement, en fonction de ceux de l'aluminium et de l'indium, d'après la position des raies spectrales « correspondantes » de ces trois métaux.

Telles sont quelques-unes des relations qui existent entre les poids atomiques des corps simples et leurs propriétés physiques. C'est un chapitre important auquel MM. Mendéléeff et Lothar Meyer ont eu le talent d'ajouter de beaux développements. Et parmi les conséquences théoriques qui découlent de la conception du savant chimiste russe, nous devons relever celle-ci : elle apporte des éléments nouveaux à la classification des corps simples comme moyen de contrôle des aperçus fondés sur d'autres considérations. Nous devons présenter quelques remarques à ce sujet.

IV

Dans le tableau de la page 115, les éléments sont rangés en groupes et en séries. Les colonnes verticales comprennent les séries de corps simples qui se rapprochent par l'ensemble de leurs propriétés et surtout par la forme de leurs combinaisons. Les éléments y sont rangés par familles. Si, avec l'accroissement des poids atomiques, les propriétés des corps simples subissent des variations périodiques, il est permis de réunir dans un même *groupe* ceux qui comprennent une période, et puisque dans chacun de ces groupes les propriétés subissent des variations analogues, il est permis aussi de rapprocher les termes correspondants de chaque groupe : ceux-là présenteront une certaine concordance ou harmonie dans les pro-

priétés, et ces termes « *harmoniques* » ou « *homologues* » formeront une *série*. Pour quelques-unes de ces séries, sinon pour toutes, on constate dans l'accroissement des poids atomiques, des régularités qui ont été signalées au commencement de ce chapitre. La loi périodique qui considère les variations de propriétés dans chaque groupe a donc pour corollaire un principe de classification ou de *sériation* qui établit les analogies de propriétés dans chaque famille de corps analogues. Cela est important et c'est une circonstance digne de remarque, que des développements aussi divers et aussi inattendus découlent de cette idée simple qui consiste à ranger les corps d'après la valeur croissante de leurs poids atomiques. Cette idée simple était une idée maîtresse [1].

Les divisions horizontales comprennent, nous l'avons vu, des groupes d'éléments chez lesquels les propriétés *physiques* subissent des variations périodiques. Il faut exposer maintenant comment leurs propriétés *chimiques* se modifient graduellement d'un terme à l'autre.

Il en est ainsi, en premier lieu, pour le caractère « électro-chimique » des éléments. Les variations que subissent les propriétés électro-chimiques d'un terme à l'autre et que nous avons indiquées pour le premier et le deuxième groupe (page 113) se retrouvent dans les autres groupes, à cela près que, dans quelques-uns de ces groupes, les variations parcourent deux périodes au lieu d'une, à partir du premier terme jusqu'au dernier. Il en est ainsi, par exemple, pour le groupe qui commence par le potassium et pour celui dont le premier terme est le rubidium. Ainsi, à côté du potassium se trouve placé le métal électro-positif calcium, puis le caractère électro-négatif se prononce chez le titane, le vanadium, le chrome. Avec le manganèse et le fer, nous voyons reparaître le caractère électro-positif, qui est plus prononcé chez le nickel, le cobalt. Il en est de même pour le groupe qui commence avec le rubidium électro-positif, et que clôt le palladium, pareillement électro-positif.

D'un autre côté, le groupe qui commence avec l'argent, métal positif, finit avec le tellure et l'iode, tous deux électro-négatifs.

Le caractère électro-chimique des corps simples n'est pas sans influence sur leur pouvoir de combinaison à l'égard de tel ou

1. Il est juste de reconnaître que l'idée de M. Mendéléeff n'est pas sans analogie avec une idée émise depuis longtemps par M. de Chancourtois.

tel élément. C'est une chose digne de remarque que les métaux fortement électro-positifs ont une grande tendance à former avec l'oxygène électro-négatif des combinaisons simples et généralement stables, des protoxydes. Les degrés d'oxydation supérieurs sont rares et instables. Le contraire a lieu avec les métalloïdes et métaux électro-négatifs; là, les degrés d'oxydation se multiplient et les derniers termes, très-riches en oxygène, sont des acides énergiques.

Par contre, les combinaisons que forment les éléments avec l'hydrogène positif ont une forme d'autant plus simple que le caractère électro-négatif de l'élément est plus prononcé. On peut citer comme exemples les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique.

En thèse générale, si l'on considère les corps simples qui font partie d'un même groupe, on remarque, en ce qui concerne leur pouvoir de combinaison pour tel ou tel élément, une gradation régulière sur laquelle M. Mendéléeff a appelé l'attention. Sans revenir sur ce qui a été mentionné page 113, nous ferons remarquer ici que la capacité de combinaison des corps simples pour l'oxygène augmente régulièrement, avec l'accroissement des poids atomiques, jusqu'à un certain terme à partir duquel il diminue de nouveau. On verra qu'il en est ainsi en consultant le tableau suivant qui comprend certaines combinaisons oxygénées des éléments. Disons d'abord que les séries verticales répondent ici aux divisions horizontales du tableau de la page 115. Il est important de faire remarquer ensuite, qu'à un certain nombre d'exceptions près, comprenant des peroxydes, les combinaisons oxygénées citées sont les plus riches que l'on connaisse : elles indiquent par conséquent la limite de la capacité de combinaison des éléments pour l'oxygène.

SÉRIES DES COMPOSÉS OXYGÉNÉS.

(Li^2O)	Na^2O	K^2O	Cu^2O	Rb^2O	Ag^2O	Cs^2O	—	Au^2O
Gl^2O^2	Mg^2O^2	Ca^2O^2	Zn^2O^2	Sr^2O^2	Cd^2O^2	Ba^2O^2	—	Hg^2O^2
Bo^2O^3	Al^2O^3	—	Ga^2O^3	Y^2O^3	In^2O^3	Ce^2O^3	Er^2O^3	Te^2O^3
C^2O^4	Si^2O^4	Ti^2O^4	—	Zr^2O^4	Sn^2O^4	La^2O^3	—	Pb^2O^4
Az^2O^5	Ph^2O^5	V^2O^5	As^2O^5	Nb^2O^5	Sb^2O^5	—	Ta^2O^5	Bi^2O^5
—	S^2O^6	Cr^2O^6	(Se^2O^6)	Mo^2O^6	Te^2O^6	Di^2O^3	W^2O^6	
—	(Cl^2O^7)	Mn^2O^7	(Br^2O^7)	—	(I^2O^7)	—	—	
—		(FeO^3)	RuO^4		OsO^4			
		Co^2O^3	RhO^2		IrO^2			
		Ni^2O^3	PdO^2		PtO^2			

Pour faire apparaître clairement la progression dans le pouvoir de combinaison des éléments pour l'oxygène, on a doublé

les formules des oxydes dans les 2e, 4e et 6e séries horizontales. Si l'on jette les yeux sur les séries verticales, cette progression apparaît clairement; mais on constate aussi qu'elle atteint un maximum au 7e terme ou au 8e terme, à partir desquels la richesse en oxygène diminue de nouveau. On remarque donc que la capacité de combinaison pour l'oxygène que possèdent les corps simples qui font partie du même groupe parcourt des variations analogues à celles qui ont été exposées plus haut (page 114), pour les composés que forment avec l'oxygène, avec le chlore et avec l'hydrogène, les corps simples du premier et du deuxième groupe. La loi périodique se manifeste encore ici, comme pour les propriétés physiques.

En terminant nous devons indiquer une dernière particularité qui a été relevée par M. Mendéléeff.

La composition des hydrates se rattache naturellement à celle des oxydes. Si, comme on peut le faire, on envisage les hydrates des oxydes définis comme des combinaisons des corps simples avec des groupes OH (oxhydryle), on remarque qu'à chaque atome d'oxygène d'un oxyde correspondent 2 groupes oxhydryle. Ainsi :

$$\overset{''}{Ca}O + H^2O = \overset{''}{Ca}(OH)^2$$

C'est une notation généralement usitée. Mais M. Mendéléeff qui l'a employée un des premiers, fait remarquer que le nombre des groupes oxhydryle qu'un corps simple peut fixer, paraît être déterminé par le nombre des atomes d'hydrogène que renferme sa combinaison hydrogénée, ou encore par le nombre des groupes éthyliques contenus dans le composé éthylé. Ainsi, pour prendre un exemple dans le groupe du sodium, les éléments électro-négatifs de cette série se succèdent dans l'ordre suivant : silicium, phosphore, soufre, chlore. Or, on constate que leurs hydrates les plus stables renferment autant de groupes oxhydryle que leurs hydrures renferment d'atomes d'hydrogène et leurs éthylures de groupes éthyliques.

Hydrates.	Hydrures.	Ethylures.
$Si(OH)^4$	SiH^4	$SiEt^4$
$PhO(OH)^3$	PH^3	$PhEt^3$
$SO^2(OH)^2$	SH^2	SEt^2
$ClO^3(OH)$	ClH^1	$ClEt^1$

Ces développements suffisent et il faut conclure. Il résulte évidemment de ce qui précède que les propriétés physiques

les plus importantes et les propriétés chimiques fondamentales des corps simples, sont dans une certaine relation avec leurs poids atomiques : elles sont fonction des poids atomiques. Ceci est acquis d'une manière générale, et, malgré l'incertitude qui règne encore sur la nature précise de cette fonction et en dépit de quelques objections ou imperfections de détail, on peut dire que le principe indiqué par le savant chimiste russe fournira désormais une des bases des classifications chimiques. Or il est évident, et c'est là notre conclusion, que les relations dont il s'agit n'apparaissent, et que le principe qui les résume n'a pu être formulé qu'à la condition d'adopter le système actuel de poids atomiques. Ces relations seraient demeurées cachées ou voilées si l'on avait essayé de les déduire des « équivalents ». J'insiste sur ce point de vue et je dis en terminant : les découvertes de l'éminent chimiste russe fournissent un argument solide en faveur du nouveau système de poids atomiques. Aussi la conviction de M. Mendéléeff est-elle bien arrêtée à cet égard. Voici ses propres paroles : « Nos « conceptions sur les poids atomiques ont acquis dans ces « derniers temps une telle solidité, surtout depuis qu'on y a « appliqué la loi d'Avogadro et celle d'Ampère, et depuis les « travaux de Laurent, de Gerhardt, de Regnault, de Rose, de « Cannizzaro, que l'on peut affirmer avec confiance que l'idée « de poids atomique, c'est-à-dire de la plus petite quantité d'un « élément contenu dans une molécule de ses combinaisons, « se maintiendra sans altération, à travers les variations que « pourront subir les théories chimiques[1]. »

V

Nous venons de considérer le nouveau système de poids atomiques comme fournissant des éléments nouveaux à la classification des corps simples. Le principe de cette classification doit être celui de la méthode naturelle : il faut réunir dans un même groupe les corps qui se rapprochent par leurs propriétés chimiques, par la nature, la forme et les fonctions de leurs principaux composés. Des corps simples faisant partie de la même famille ou série forment des composés semblables,

1. Die periodische Gesetzmässigkeit der chemischen Elemente von D. Mendelejeff, p. 4. St-Pétersbourg ; août 1871.

et les poids atomiques attribués à ces corps simples doivent être tels que les composés semblables reçoivent des formules analogues. On a déjà indiqué ce point de vue dans le chapitre précédent, mais il est utile d'y revenir et d'apporter ici quelques preuves additionnelles, tirées de considérations purement chimiques, en faveur du système de poids atomiques généralement adopté aujourd'hui.

L'arsenic et l'antimoine sont deux éléments voisins : leurs composés semblables et d'ailleurs isomorphes doivent recevoir des formules analogues. Gerhardt a donc bien fait de dédoubler le poids atomique qu'on avait attribué autrefois à l'antimoine. Les chlorures, les oxydes, les sulfures de ces deux corps simples reçoivent ainsi les formules

$AsCl^3$	$SbCl^3$
As^2O^3	Sb^2O^3
As^2O^5	Sb^2O^5
As^2S^3	Sb^2S^3

et cette notation fait ressortir l'analogie de ces composés.

Ce point n'est pas contesté. Il n'en est pas de même des poids atomiques doubles que M. Cannizzaro a attribués à certains métaux, de façon à les faire concorder avec la loi de Dulong et Petit et aussi avec la loi des densités gazeuses.

Nous avons fait remarquer plus haut que Berzelius avait représenté tous les protoxydes par RO et que Gerhardt leur avait attribué à tous la formule R^2O. Aujourd'hui on admet qu'il existe deux classes de protoxydes, les uns R^2O sont formés de deux atomes de métal et d'un atome d'oxygène, les autres RO renferment un seul atome de métal pour un atome d'oxygène. Une pareille distinction est-elle fondée au point de vue chimique, et est-on autorisé à séparer les métaux alcalins, auxquels on peut ajouter l'argent, le thallium, métaux qui forment des protoxydes R^2O, est-on autorisé à les séparer des métaux alcalino-terreux, et de tant d'autres qui forment des protoxydes RO?

Oui, cela est légitime. Les métaux alcalins possèdent, en effet, une physionomie à part, et entrent dans un certain nombre de combinaisons caractéristiques et isomorphes. Et l'argent a été rapproché avec raison des métaux alcalins. Rappelons ici l'isomorphisme du sulfate de soude anhydre et du sulfate d'argent. Notons encore ce fait que dans les aluns et les sulfates doubles de la série magnésienne $SO^4R'' + SO^4M^2{}' + 6H^2O$

le potassium peut être remplacé par le sodium, par l'ammonium, mais non par le calcium ou le baryum.

La crême de tartre ou tartrate acide de potassium, se sature facilement par le carbonate de soude ou par l'ammoniaque, et les sels mixtes qui en résultent, tartrate double de potassium et de sodium, tartrate double de potassium et d'ammonium, sont aussi définis et aussi stables que le sel de potassium neutre. Si, au contraire, on sature la crême de tartre par la craie on n'obtient qu'une combinaison très-instable et qui n'offre aucune ressemblance avec le tartrate sodico-potassique et ses congénères.

Voici une autre particularité qui est du même ordre et tout aussi caractéristique. Les métaux alcalins, ou plutôt les bases alcalines possèdent une tendance marquée à former des sels acides avec les acides bibasiques. Les sulfates, carbonates, oxalates, tartrates acides de potassium sont des sels très-bien définis et relativement stables. On ne connaît, au contraire, qu'un petit nombre de sels acides formés par les métaux alcalino-terreux, et lorsqu'ils existent ces sels acides sont très-instables et sont décomposés par l'eau. Ainsi l'oxalate acide de calcium n'existe pas, et l'oxalate acide de baryum qui a été décrit est tellement instable qu'on ne peut le dissoudre dans l'eau.

Il résulte de ce qui précède que les métaux alcalins et les métaux univalents en général forment un groupe parfaitement distinct : les métaux bivalents ne sont pas moins bien caractérisés par un certain nombre de propriétés. Pour se saturer ils fixent deux atomes de chlore ou deux restes d'acides monobasiques. Ils peuvent fixer à la fois deux éléments monoatomiques différents ou deux restes d'acides différents, et leur capacité de combinaison rend compte de l'existence de composés analogues aux suivants :

$\left.\begin{matrix}Cl\\I\end{matrix}\right\rangle \overset{\prime\prime}{Hg}$	$\left.\begin{matrix}C^2H^3O^2\\AzO^3\end{matrix}\right\rangle \overset{\prime\prime}{Sr}$	$\left.\begin{matrix}C^2H^3O^2\\AzO^3\end{matrix}\right\rangle \overset{\prime\prime}{Ba}$	$\left.\begin{matrix}(C^2H^3O^2)\\Cl\end{matrix}\right\rangle Pb$
Chloro-iodure de mercure.	Acéto-nitrate de strontium.	Acéto-nitrate de baryum.	Acéto-chlorhydrine plombique.

L'argument que fournit l'existence de ces composés mixtes en faveur de l'existence des métaux bivalents et, par conséquent, en faveur de la duplication des poids atomiques de ces métaux est du même ordre que celui que Liebig a tiré autrefois de la constitution du tartrate sodico-potassique en faveur de la bibasicité de l'acide tartrique.

Une autre propriété qui distingue ce groupe de métaux des métaux bivalents est la tendance que possèdent leurs oxydes à former des sels bibasiques. Il en est surtout ainsi, comme on sait, pour les oxydes de plomb et de cuivre.

La duplication des poids atomiques du calcium, du magnésium, du plomb, permet de représenter d'une manière fort simple et fort élégante la constitution de certains minéraux importants qui constituent le groupe de la wagnérite et de l'apatite (voir page 101).

Prenons pour exemple ce dernier minéral. On le représente ordinairement comme un sel double formé de 3 molécules de phosphate de chaux ordinaire et d'une molécule de fluorure de calcium. Cette formule s'accorde avec les analyses, mais il serait assez difficile de se rendre compte, dans la théorie dualistique des sels, de l'existence d'une combinaison aussi insolite. Si l'on envisage, au contraire, le calcium comme un métal bivalent, capable de remplacer deux atomes d'hydrogène de l'acide phosphorique, on reconnaît que la présence d'un atome de fluor ou de chlore est *nécessaire* pour saturer des affinités non satisfaites. Trois molécules d'acide ortho-phosphorique PhO^4H^3 renferment 9 atomes d'hydrogène. Si l'on y fait entrer 4 atomes de calcium, ceux-ci, déplaçant 8 atomes d'hydrogène, en laisseront un, et l'acide ne sera pas saturé. Si l'on y fait entrer 5 atomes de calcium, et l'analyse montre qu'ils y sont, il y aura trop de calcium, car le cinquième atome de ce métal, ne trouvant à déplacer qu'un atome d'hydrogène, ne sera pas saturé : l'atome de fluor est là pour compléter la saturation. Les formules suivantes expliqueront ce point de vue :

$(PhO^4)^3H^9$	$(PhO^4)^3 \left\{ \begin{matrix} \overset{''}{Ca}{}^4 \\ H \end{matrix} \right.$	$PhO^4 \left\{ \begin{matrix} Ca^4 \\ (\overset{''}{Ca}Fl)' \end{matrix} \right.$
3 molécules d'acide phosphorique.	Phosphate calcique non saturé.	Apatite.

Dans un grand nombre d'autres composés, le chlore joue le même rôle que le fluor dans l'apatite et dans la wagnérite. Il en est ainsi dans les composés décrits par M. Carius sous le nom d'acéto-chlorhydrine, d'acéto-bromhydrine, d'acéto-iodhydrine plombiques (page 128) :

$$\left. \begin{matrix} C^2H^3O^2 \\ I \end{matrix} \right\} \overset{''}{Pb}$$

Acéto-iodhydrine plombique.

J'ai fait valoir un dernier argument chimique en faveur de la duplication des poids atomiques et, par conséquent, de la bivalence de certains métaux. Dans la notation de Gerhardt, un très-grand nombre de sels hydratés ont reçu des formules telles que pour une molécule de sel anhydre ils renferment une demi-molécule ou un nombre impair de demi-molécules d'eau. Cet inconvénient disparaît si l'on double les poids atomiques des métaux que ces sels renferment. J'ai rassemblé, à la page 463 du t. I du *Dictionnaire de chimie pure et appliquée*, un certain nombre d'exemples qui sont de nature à mettre en lumière l'argument dont il s'agit. Mais je dois avouer que j'ajoute aujourd'hui moins d'importance à cet argument, et cela pour deux motifs.

En premier lieu, il y a des exceptions, car il existe des sels renfermant des métaux bivalents et dont une molécule cristallise avec une demi-molécule ou avec un nombre impair de demi-molécules d'eau, de telle sorte que, pour représenter l'eau d'hydratation par molécules entières, il faut prendre deux molécules du sel anhydre.

En second lieu, il ne faut pas oublier que la plus petite quantité d'un cristal est autre chose que la plus petite quantité d'un sel, c'est-à-dire une molécule, et l'on conçoit très-bien que pour la formation d'un cristal 2 molécules d'un sel puissent avoir besoin de s'unir à 1 molécule ou à un nombre impair de molécules d'eau. Au reste, nous discuterons plus loin la question de l'eau de cristallisation.

Il résulte de la discussion qui précède que les analogies chimiques, d'accord avec la loi des chaleurs spécifiques, la loi des densités gazeuses, la loi de l'isomorphisme, nous autorisent à doubler les poids atomiques d'un grand nombre de métaux. Les composés de ces métaux reçoivent ainsi des formules particulières, analogues à celles que Berzelius leur avait données autrefois et qui diffèrent de celles que nous attribuons aujourd'hui aux composés correspondants des métaux alcalins. De fait, les combinaisons des métaux dont les poids atomiques ont été doublés et que nous nommons bivalents se placent, en ce qui concerne leur complication moléculaire, entre les composés correspondants des métaux alcalins et de l'argent, et ceux que forment les sesquioxydes.

En voici des exemples :

Oxydes.	Hydrates.	Chlorures.	Nitrates.	Sulfates.
K^2O	$K(OH)$	KCl	AzO^3K	SO^4K^2
Ag^2O		$AgCl$	AzO^3Ag	SO^4Ag^2
$\overset{''}{Ca}O$	$\overset{''}{Ca}(OH)^2$	$\overset{''}{Ca}Cl^2$	$(AzO^3)^2\overset{''}{Ca}$	$SO^4\overset{''}{Ca}$
$\overset{''}{Pb}O$	$\overset{''}{Pb}(OH)^2$	$\overset{''}{Pb}Cl^2$	$(AzO^3)^2\overset{''}{Pb}$	$SO^4\overset{''}{Pb}$
$\overset{'''}{Sb}{}^2O^3$	$\overset{'''}{Sb}(OH)^3$	$\overset{'''}{Sb}Cl^3$		$(SO^4)^3\overset{'''}{Sb}{}^2$
$\overset{'''}{Bi}{}^2O^3$	$\overset{'''}{Bi}(OH)^3$	$\overset{'''}{Bi}Cl^3$	$(AzO^3)^3\overset{'''}{Bi}$	$(SO^4)^3\overset{'''}{Bi}{}^2$

Les formules des sesquioxydes et des combinaisons correspondantes sont admises de tout le monde, mais quelques chimistes se refusent à adopter la notation qui exprime la nature diatomique de certains métaux. Elle complique, disent-ils, l'exposé de la science. Sans doute quelques formules seraient plus simples, si l'on adoptait pour les métaux dont il s'agit des poids atomiques moitié moindres; mais a-t-on le droit de défigurer les réactions et de méconnaître les analogies les plus évidentes, sous prétexte de simplicité? Il n'en est pas ainsi, et pour montrer combien la notation que nous préférons est naturelle et correcte, en ce qui concerne les composés minéraux, il suffit de rappeler qu'elle est admise par tout le monde, en ce qui concerne les combinaisons organiques. C'est un point qu'il convient de mettre en lumière.

Nous représentons l'action de l'acide iodhydrique sur les hydrates de potassium et de plomb par les équations suivantes :

$$K(OH) + HI = KI + H^2O,$$
$$\overset{''}{Pb}(OH)^2 + 2HI = \overset{''}{Pb}I^2 + 2H^2O.$$

Il serait plus simple, dit-on, de dédoubler la seconde en dédoublant le poids atomique du plomb [1], et d'écrire :

$$\acute{Pb}(OH) + HI = \acute{Pb}I + H^2O.$$

Celle-ci serait plus simple, sans doute, et strictement équivalente à la première. Mais il est important de faire remarquer que la formule $\overset{''}{Pb}(OH)^2$ et l'équation où elle figure conduisent à un rapprochement intéressant et expriment une analogie évidente : celle qui existe entre les hydrates de la chimie minérale et ceux de la chimie organique. Ces hydrates de potassium et de plomb correspondent aux hydrates d'éthyle

1. $Pb = 206,4$; $\acute{Pb} = 103,2$.

et d'éthylène, et l'action que l'acide iodhydrique exerce sur ces derniers hydrates est représentée par les équations suivantes :

$$C^2H^5(OH) + HI = C^2H^5I + H^2O$$

Hydrate d'éthyle (alcool). — Iodure d'éthyle.

$$\overset{\prime\prime}{C^2H^4}(OH)^2 + 2HI = C^2H^4I^2 + 2H^2O$$

Dihydrate d'éthylène (glycol). — Iodure d'éthylène.

Qui donc songe à dédoubler la dernière sous le prétexte de la rendre plus simple et exactement comparable à la première ? M. Berthelot lui-même, qui a invoqué cet argument caduc, ne se résoudrait pas à écrire :

$$CH^2(OH) + HI = CH^2I + H^2O$$

Hydrate d'éthylène. — Iodure d'éthylène.

Tous les chimistes admettent que les composés éthyléniques prennent rang, en quelque sorte, entre les composés éthyliques et les combinaisons glycériques, et qu'ils font partie de séries dont les termes présentent une complication croissante, comme on le remarque pour les composés minéraux réunis dans le tableau précédent. Il y a là un rapprochement curieux et un parallélisme évident entre les oxydes, hydrates, chlorures et sels, minéraux et organiques :

Oxydes.	Hydrates.	Chlorures.	Acétates.
$(\overset{\prime}{C^2H^5})^2O$ Oxyde d'éthyle.	$\overset{\prime}{C^2H^5}.OH$ Hydrate d'éthyle.	$\overset{\prime}{C^2H^5}.Cl$ Chlorure d'éthyle.	$\overset{\prime}{C^2H^5}.C^2H^3O^2$ Acétate d'éthyle.
$(\overset{\prime\prime}{C^2H^4})O$ Oxyde d'éthylène.	$\overset{\prime\prime}{C^2H^4}(OH)^2$ Hydrate d'éthylène (glycol).	$\overset{\prime\prime}{C^2H^4}.Cl^2$ Chlorure d'éthylène.	$\overset{\prime\prime}{C^2H^4}(C^2H^3O^2)^2$ Acétate d'éthylène.
	$\overset{\prime\prime\prime}{C^3H^5}(OH)^3$ Hydrate de glycéryle (glycérine).	$\overset{\prime\prime\prime}{C^3H^5}.Cl^3$ Chlorure de glycéryle (trichlorhydrine).	$\overset{\prime\prime\prime}{C^3H^5}(C^2H^3O^2)^3$ Acétate de glycéryle (triacétine).
	$\overset{IV}{C^4H^6}(OH)^4$ Erythrite.	$\overset{IV}{C^4H^6}.Cl^4$ Chlorure d'érythryle.	$\overset{IV}{C^4H^6}(C^2H^3O^2)^4$ Acétate d'érythryle.

Et, chose digne d'être notée, les réactions qui engendrent tous ces composés ou qui les transforment présentent de même une gradation régulière, une complication croissante. Prenons pour exemple l'action de la potasse sur les sels minéraux et sur les éthers que nous venons de mentionner : elle mettra en jeu une, deux ou trois molécules d'alcali, et donnera naissance à des hydrates minéraux et organiques exactement

comparables, en ce qui concerne leur degré d'hydratation. Ainsi, avec les azotates métalliques, la potasse donnera lieu aux réactions suivantes :

AzO^3Ag	+	KOH	=	AzO^3K	+	$AgOH$[1]
$(AzO^3)^2\overset{''}{Pb}$	+	$2KOH$	=	$2AzO^3K$	+	$\overset{''}{Pb}(OH)^2$
$(AzO^3)^3\overset{'''}{Bi}$	+	$3KOH$	=	$3AzO^3K$	+	$\overset{'''}{Bi}(OH)^3$

La seconde réaction vient se placer naturellement entre la première et la troisième, qui sont de degré inférieur et supérieur.

En chimie organique, nous constatons une gradation du même genre. Lorsque la potasse réagit sur des éthers, une, deux ou trois molécules d'alcali interviendront, comme dans le cas précédent, suivant la nature plus ou moins complexe de l'éther :

$C^2H^3O^2.\overset{'}{C^2H^5}$ Acétate d'éthyle.	+	KOH	=	$C^2H^3O^2.K$ Acétate de potassium.	+	$\overset{'}{C^2H^5}(OH)$ Alcool.
$(C^2H^3O^2)^2\overset{''}{C^2H^4}$ Acétate d'éthylène (glycol diacétique).	+	$2KOH$	=	$2(C^2H^3O^2.K)$ Acétate de potassium.	+	$\overset{''}{C^2H^4}(OH)^2$ Dihydrate d'éthylène (glycol).
$(C^2H^3O^2)^3(\overset{'''}{C^3H^5})$ Acétate de glycéryle (glycérine triacétique).	+	$3KOH$	=	$3(C^2H^3O^2.K)$ Acétate de potassium.	+	$\overset{'''}{C^3H^5}(OH)^3$ Trihydrate de glycéryle (glycérine).

On le voit, dans ces hydrates minéraux et organiques, le nombre des groupes (OH), qui marque leur degré d'hydratation, s'accroît régulièrement, comme s'accroît, dans les chlorures correspondants, le nombre d'atomes de chlore. Et les chlorures et hydrates du deuxième degré sont les intermédiaires nécessaires et naturels entre ceux du premier et du troisième degré. Ces composés, ainsi que les réactions qui les engendrent ou les modifient, diffèrent donc par leur forme : c'est là une vérité incontestable. La chimie serait une science bien simple, si cette forme était la même pour tous les composés et si toutes les réactions étaient jetées, en quelque sorte, dans le même moule. Le système de poids atomiques qui est

1. L'hydrate d'argent n'existant pas, cette équation tient la place de celle-ci :

$$2AzO^3Ag + 2KOH = 2AzO^3K + Ag^2O + H^2O$$

généralement adopté aujourd'hui montre qu'il y a dans ces formes de combinaison et dans ces réactions une gradation régulière et met en lumière l'harmonie qui existe entre les réactions de la chimie minérale et celles de la chimie organique. C'est un dernier argument que nous ajoutons à tous ceux que nous avons fait valoir précédemment en faveur de ce système de poids atomiques.

CHAPITRE VII

VOLUMES ATOMIQUES ET MOLÉCULAIRES

On nomme volumes atomiques des corps simples les volumes qu'occupent des quantités de ces corps proportionnelles aux poids atomiques, et l'on nomme volumes moléculaires des corps composés les volumes qu'occupent des quantités de ces corps proportionnelles aux poids moléculaires.

Pour déterminer les volumes relatifs qu'occupent les atomes, il suffit de diviser les poids atomiques par les poids de l'unité de volume, c'est-à-dire par les densités. Les volumes atomiques sont donc les quotients des poids atomiques par les densités; les volumes moléculaires, les quotients des poids moléculaires par les densités.

Si la matière était continue, ces quotients donneraient les volumes réels qu'occupent les atomes par rapport au volume de l'un d'eux pris pour unité. Mais il n'en est pas ainsi.

Les dernières particules des corps ne se touchent pas; elles sont séparées par des intervalles relativement grands. Elles se meuvent dans l'éther, et, pour les corps gazeux, leurs distances sont immenses par rapport à leurs dimensions; elles sont très-considérables pour les corps liquides et solides. L'espace occupé par l'unité de volume des corps est donc loin d'être rempli par la substance atomique elle-même; il comprend une portion probablement considérable de l'éther. En d'autres termes, la notion de la densité des corps comprend deux éléments

distincts, mais inséparables, savoir : les dernières particules qu'on nomme atomes ou molécules, et les espaces interatomiques et intermoléculaires. Cette remarque fixe le sens qu'il faut attacher aux expressions « volumes atomiques » et « volumes moléculaires ».

Si les molécules étaient placées à d'égales distances dans les différents corps, il est clair qu'un même volume de ceux-ci renfermerait le même nombre de molécules : les poids moléculaires seraient proportionnels aux densités, et les volumes moléculaires seraient égaux. Il en est ainsi pour les gaz. Nous admettons qu'ils renferment sensiblement, sous le même volume, le même nombre de molécules : les poids relatifs de ces dernières sont proportionnels aux densités. Il n'en est pas ainsi pour les corps solides et liquides. Leurs molécules sont placées à des distances variables, non-seulement pour diverses substances, mais quelquefois pour une seule et même substance. Aussi leurs coefficients de dilatation sont-ils très-différents et, de plus, variables pour un corps donné, suivant la température et suivant l'état physique de ce corps. En raison de cette inégale distribution des molécules dans la masse des corps solides et liquides, on ne saurait constater entre les poids moléculaires et la densité une relation simple dans le genre de celle que l'on vient de rappeler pour les corps gazeux.

En ce qui concerne les corps simples liquides et solides, on sait que leurs densités sont comprises entre des limites assez étendues.

Le plus léger des métaux, le lithium, possède une densité de 0,59 et pèse 39 fois moins, sous le même volume, que le platine écroui, dont la densité est de 23. Au reste, ces densités varient suivant l'état physique des corps, et l'on ne saurait comparer entre elles les densités des corps liquides et des corps solides, des corps amorphes et des corps cristallisés, des corps solidifiés après fusion et des corps battus et fortement écrouis après solidification. Pour acquérir des notions comparables sur les volumes atomiques des corps simples et sur les volumes moléculaires des corps composés, il est donc nécessaire de déterminer les densités dans des conditions semblables, savoir : pour les corps liquides, à des distances égales de leurs points d'ébullition, comme le recommande M. Hermann Kopp, pour les corps solides, autant que possible à des distances égales de leurs points de fusion.

Quel a été le résultat de ces travaux? et que sait-on de précis sur les volumes relatifs qu'occupent les atomes et les molécules? Nous le rappellerons brièvement, nous bornant à indiquer les résultats généraux et renvoyant pour les données numériques et pour les détails aux ouvrages spéciaux.

Les volumes atomiques des corps simples varient entre des limites moins considérables que les densités, mais néanmoins assez étendues. M. Mendéléeff a démontré que leurs variations sont une fonction périodique de leurs poids atomiques. Si l'on range les éléments d'après la progression de leurs poids atomiques, leurs volumes atomiques croissent et décroissent périodiquement. Nous nous sommes longuement étendus sur ce point; nous n'y reviendrons pas. Ajoutons seulement que les valeurs numériques des volumes atomiques des corps simples sont consignées dans le tableau de la page 115.

Il résulte de ce qui précède qu'il doit exister une relation entre les poids atomiques et les volumes atomiques. On ignore la nature précise de cette relation.

M. Dumas a fait remarquer que certains corps simples appartenant à la même famille naturelle ont sensiblement les mêmes volumes atomiques. Il en est ainsi pour les corps suivants :

Volumes atomiques.		Volumes atomiques		Volumes atomiques.	
Chlore	25 6	Soufre	15,7	Phosphore	13,5
Brome	26,9	Sélénium	16,9	Arsenic	13,2
Iode	25,6	—		—	
		Tellure	20,5	Antimoine	18,2
				Bismuth	21,1

On voit que le tellure, l'antimoine et le bismuth se plient difficilement à cette règle; les éléments suivants y échappent entièrement :

Volumes atomiques.		Volumes atomiques.		Volumes atomiques.	
Carbone	3,6	Lithium	11,9	Calcium	25,4
Silicium	11,2	Sodium	27,3	Strontium	34,9
Zirconium	21,7	Potassium	45,4	Baryum	36,5
		Rubidium	56,1		

Ce qu'on sait de précis sur les volumes moléculaires des corps composés est dû aux recherches étendues de M. Hermann Kopp, recherches qui ont eu principalement pour objet les volumes moléculaires des corps liquides. Les résultats de ces recherches peuvent être résumés dans les propositions suivantes, qui s'appliquent surtout aux corps liquides de nature organique :

1° Le volume moléculaire d'une combinaison est exprimé par la somme des volumes atomiques qu'occupent les éléments.

2° Dans les composés possédant une composition atomique semblable, le même élément possède toujours le même volume atomique. Ce dernier étant déterminé pour chaque corps simple, il en résulte qu'on peut calculer le volume moléculaire d'un corps composé dont on connaît la composition atomique.

3° Dans des combinaisons possédant une structure atomique différente, le même élément peut occuper deux volumes différents. Ainsi, pour parler le langage emprunté à la théorie des types, l'oxygène occupe un volume atomique différent, suivant qu'il est contenu dans un radical ou qu'il est placé en dehors de ce radical, à l'état d'oxygène typique. L'azote possède un volume atomique différent, suivant qu'il est contenu dans un composé dérivé du type ammoniaque ou qu'il est combiné au carbone, dans le cyanogène, ou uni à l'oxygène, dans la vapeur nitreuse.

M. Hermann Kopp a réussi à déterminer les volumes atomiques du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'azote, etc., à l'aide de considérations ingénieuses dont nous allons donner un aperçu.

1° En comparant les volumes moléculaires des composés organiques qui ne diffèrent entre eux que par nCH^2, il a reconnu que pour chaque accroissement de CH^2 le volume de la molécule s'accroît en moyenne de 22. On peut en conclure que ce chiffre exprime le volume de 1 atome de carbone et de 2 atomes d'hydrogène, c'est-à-dire le volume de CH^2.

2° Deux composés organiques, dont l'un diffère de l'autre par nC en plus et par nH^2 en moins, possèdent le même volume moléculaire. On peut en conclure que C occupe le même volume dans ces composés que H^2, et, comme le volume moléculaire de CH^2 est égal à 22, il en résulte que le volume atomique de C est égal à 11, et celui de H est égal à $\frac{11}{2} = 5,5$.

3° Le volume moléculaire de l'eau à la température de l'ébullition est égal à 18,8 (au lieu de 18). Si l'on en retranche 11, volume de H^2, il reste 7,8 pour le volume atomique de l'oxygène. D'après M. Hermann Kopp, l'oxygène n'occupe ce volume dans les combinaisons organiques que lorsqu'il est contenu dans un résidu typique, comme on disait alors, c'est-à-dire lorsqu'il est lié à deux atomes différents qu'il unit l'un à l'autre, comme il unit les deux atomes d'hydrogène de l'eau. Il occupe un volume différent lorsqu'il est contenu dans un radical, c'est-à-dire combiné par ses deux unités de saturation au même atome de carbone, comme dans l'aldéhyde et dans l'acétone [1].

L'aldéhyde, renfermant C^2H^4O, c'est-à-dire $2CH^2 + O$, on peut trouver le volume qu'y occupe l'oxygène en soustrayant du volume moléculaire de l'aldéhyde (56,0 à 56,9) celui de $2CH^2 = 44$. On trouve ainsi pour le volume atomique de l'oxygène contenu dans un radical organique le chiffre 12,0 à 12,9. M. Hermann Kopp adopte la valeur moyenne 12,2.

Ayant déterminé, à l'aide des considérations précédemment exposées, les volumes qu'occupent dans les combinaisons organiques les atomes de carbone, d'hydrogène, d'oxygène, l'éminent chimiste a pu calculer *à priori* les volumes moléculaires d'un certain nombre de composés organiques ternaires, en

1. Le tableau suivant comprend des composés oxygénés de l'une et de l'autre espèce et fera comprendre la distinction dont il s'agit.

COMBINAISONS RENFERMANT DE L'OXYGÈNE TYPIQUE.

	Eau.	Hydrate de méthyle.	Oxyde de méthyle.	Hydrate d'éthyle.	Oxyde d'éthyle.	Oxyde d'éthylène.
Formules typiques.	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}CH^3\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H\end{matrix}\right\}O$	C^2H^4O
Formules de constitution.	H-O-H	CH^3 O H	CH^3 O CH^3	CH^3-CH^3 O H	CH^2-CH^3 CO C	CH^2 O CH^2

COMBINAISONS RENFERMANT DE L'OXYGÈNE DANS LE RADICAL.

	Aldéhyde.	Acétone.
Formules typiques.	$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\CH^3\end{matrix}\right\}$
Formules de constitution.	CH^3 CHO	CH^3 CO CH^3

faisant la somme des volumes atomiques des éléments, conformément à l'une des propositions énoncées plus haut. Le volume moléculaire d'un composé renfermant *a* atomes de carbone, *b* atomes d'hydrogène, *c* atomes d'oxygène dans le radical, *d* atomes d'oxygène typique est donné, en effet, par la formule :

$$VM = a.11 + b.5,5 + c.12,2 + d.7,8.$$

A ces volumes moléculaires ainsi calculés, on a comparé ceux que l'on déduit des données expérimentales, en divisant les poids moléculaires par les densités à la température des points d'ébullition : or, dans un très-grand nombre de cas, l'accord entre le calcul et l'observation est assez grand pour que les conclusions de M. Hermann Kopp méritent d'être prises en sérieuse considération.

Laissant de côté les données relatives aux volumes atomiques d'autres éléments, tels que le soufre, l'azote, le chlore, le brome, l'iode, déduites indirectement des volumes moléculaires de composés liquides renfermant ces éléments, à l'aide de procédés analogues à ceux qu'on a exposés, nous ajouterons un mot concernant les volumes moléculaires des corps solides. Dans cet ordre d'idées, il faut se borner à constater quelques résultats touchant certains corps doués d'une constitution analogue et pris dans les mêmes conditions physiques.

On a constaté qu'un grand nombre de corps isomorphes possèdent le même volume moléculaire. Il en est ainsi pour les sulfates de la série magnésienne $SO^4M'' + 7H^2O$, pour les sulfates doubles de la série magnésienne SO^4M'', $SO^4R^2 + 6H^2O$, et pour les aluns. Quant au calcul du volume moléculaire des composés solides à l'aide des volumes atomiques des éléments, il ne paraît pas possible de l'établir d'après les principes qui ont été exposés pour les corps liquides. Ici, les données du problème sont différentes. Et pour le prouver, il suffira de rappeler, en terminant, les relations signalées par MM. Playfair et Joule entre le volume moléculaire de certains sels cristallisés et celui de l'eau qu'ils renferment. On pourrait présumer que le volume moléculaire du sel cristallisé est égal à la somme des volumes du sel anhydre et de l'eau. Il n'en est pas ainsi. Dans certains sels riches en eau de cristallisation, tels que les arséniates et les phosphates, qui en renferment

12 molécules, et dans les cristaux de soude, qui en renferment 10, le volume de cette eau (supposée solide) est égal au volume de la molécule de sel cristallisé, de telle sorte que les molécules du sel anhydre paraissent interposées entre les molécules d'eau, sans que le volume de celle-ci soit augmenté.

LIVRE II

ATOMICITÉ

OU VALENCE DES ATOMES DANS LES COMBINAISONS.

CHAPITRE I

DÉFINITION ET DÉVELOPPEMENT HISTORIQUE DE LA NOTION DE L'ATOMICITÉ.

Nous avons exposé dans les pages précédentes les origines et les fondements de la théorie atomique. Nous avons vu cette idée simple et juste énoncée par Dalton, savoir que les proportions invariables suivant lesquelles les corps se combinent représentent les poids relatifs de leurs dernières particules, prendre corps peu à peu dans la science. Nous avons fait connaître les principes sur lesquels repose la détermination de ces poids, ainsi que les lois physiques qui servent de guide et de contrôle dans ces déterminations, et qui ont apporté à l'hypothèse des atomes, qui est du domaine de la chimie, un secours d'autant plus inattendu et plus efficace qu'il venait d'un domaine voisin. En terminant l'exposé du système actuel des poids atomiques, nous avons rencontré cette notion, que les dernières particules des corps que nous nommons atomes n'ont pas la même valeur de combinaison ; nous avons constaté que, tandis qu'un atome de potassium s'unit à un atome de chlore pour former un chlorure, un atome de plomb prend deux atomes de chlore, et un atome d'antimoine en prend trois et peut même en prendre cinq. Cette aptitude diverse que présentent les corps simples de former des combinaisons plus ou moins com-

plexes avec un autre corps simple doit être considérée comme une propriété particulière, inhérente à leurs dernières particules, et, pour la distinguer de l'affinité qui est la *force* de combinaison, on l'a désignée sous le nom d'*atomicité*, qui est synonyme de *valeur* de combinaison ou de *valence des atomes*. Nous allons exposer maintenant comment cette idée s'est introduite dans la science, quel est le sens qu'il faut y attacher et quelles sont les conséquences qui en découlent au point de vue des théories chimiques.

Ce sont les faits nouveaux qui font surgir les idées nouvelles. Et les faits qui se rapportent à cet ordre d'idées sont les suivants, dans l'ordre historique : la capacité inégale de saturation des bases pour les acides, la capacité inégale de saturation des acides pour les bases.

Les premiers faits ont été longtemps méconnus. Berzelius s'était d'abord refusé à admettre l'existence des sesquioxydes, capables de saturer 3 molécules d'acide, alors que les protoxydes n'en peuvent saturer qu'une. Gay-Lussac attribua à ces sesquioxydes une composition rigoureusement équivalente à celle des protoxydes, de façon qu'une molécule d'oxyde (un équivalent) saturât une molécule (un équivalent) d'acide. Plus tard, l'existence de bases polyacides étant admise, mais reléguée parmi les faits dont on laissait de côté la signification théorique, Graham découvrit les acides polybasiques. Cette découverte fit sensation et jeta le trouble dans la conception et dans la définition des quantités équivalentes (voir page 56). Et pourtant une quinzaine d'années se sont écoulées avant qu'on en reconnût la signification, au point de vue qui nous occupe.

Dans le mémorable travail qu'il a publié en 1851 sur l'éthérification et qui fait époque dans l'histoire des doctrines chimiques, M. Williamson, généralisant une idée d'abord énoncée par Laurent et par M. Sterry-Hunt, énonça cette proposition, qu'un grand nombre de composés organiques et minéraux pouvaient être rapportés au type de l'eau. Il admettait qu'il en est ainsi pour les acides monobasiques et pour les sels qui en dérivent. L'acide acétique, par exemple, et l'acétate de potassium étaient représentés par les formules

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ H \end{matrix}\right\} O \qquad \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ K \end{matrix}\right\} O$$

qui sont écrites sur le modèle de celle de l'eau

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O$$

le radical acétyle C^2H^3O et le potassium K tenant la place d'un atome d'hydrogène. Mais l'éminent chimiste anglais reconnut aussi que les acides polybasiques, qui ne sont pas équivalents aux monobasiques, offrent une complication moléculaire plus grande et doivent être rapportés à un type eau condensé. Ainsi l'acide sulfurique bibasique était envisagé comme dérivé de 2 molécules d'eau

$$\left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$$

par la substitution du radical SO^2 à deux atomes d'hydrogène. La formule de l'acide sulfurique devenait donc

$$\left.\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$$

et le radical sulfuryle SO^2 y tient la place de deux atomes d'hydrogène. M. Williamson a écrit cela en deux lignes, mais combien cette idée si simplement énoncée a été féconde en développements. M. Odling a d'abord marqué par une notation ingénieuse et qui s'est maintenue, cette différence dans la capacité de substitution de ces deux radicaux acétyle et sulfuryle, en affectant leurs formules d'un indice différent.

$$\left.\begin{matrix}(C^2H^3O)'\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}(SO^2)''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$$

Acide acétique. Acide sulfurique.

La pensée que la valeur de substitution du sulfuryle est double de celle de l'acétyle est clairement exprimée dans cette notation. On trouve là le germe de la théorie moderne des radicaux, qui a reçu des développements si importants quelques années plus tard, et qui s'est substituée aux conceptions anciennes de Lavoisier, de Berzelius, de Liebig. Aujourd'hui encore cette théorie est acceptée, ainsi que la notation qui la rappelle et la représente [1], mais elle s'est subordonnée à une théorie plus générale dont elle apparaît comme une conséquence. Il nous reste à montrer tout cela.

Dans une note sur la théorie des combinaisons glycériques [2], l'auteur a montré qu'on pouvait envisager la glycérine comme

1. Les formules $C^2H^3O.OH$ et $SO^2(OH)^2$ journellement usitées ne sont qu'une variante des formules de M. Williamson.

2. *Ann. de chimie et de phys.* 3e sér. T. XLIII, p. 492.

un hydrate du radical C^3H^5 et représenter sa composition par la formule $\left.\begin{matrix}(C^3H^5)'''\\ H^3\end{matrix}\right\} O^3$ qui est analogue aux formules par lesquelles on représentait, conformément aux idées de M. Williamson, l'acide phosphorique ordinaire $\left.\begin{matrix}(PO)'''\\ H^3\end{matrix}\right\} O^3$. De fait, les diverses séries d'éthers glycériques sont comparables aux diverses séries de phosphates ordinaires ou orthophosphates [1]. Ce radical (C^3H^5), qui est capable de se substituer à 3 atomes d'hydrogène, est engendré par la soustraction de 3 atomes d'hydrogène de l'hydrocarbure saturé C^3H^8. S'appuyant sur ce fait, reconnu alors comme vrai et qu'aucun fait nouveau n'est venu infirmer depuis, que les hydrogènes carbonés les plus riches en hydrogène sont ceux de la série C^nH^{2n+2} à laquelle appartient le carbure C^3H^8 (propane), l'auteur a fait dériver le radical C^3H^5 de ce carbure-là par la perte de trois atomes d'hydrogène. Il établit que le radical (C^3H^7), qui est capable de se substituer à un atome d'hydrogène, dérive du même carbure par la perte d'un seul atome d'hydrogène. La soustraction d'un atome d'hydrogène développe dans ce reste C^3H^7 une force, en vertu de laquelle il tend à se combiner de nouveau avec cet atome d'hydrogène qui lui manque, ou à quelque chose d'équivalent, et cette même force le rend apte, d'un autre côté, à suppléer à un atome d'hydrogène là où il en manque un. De même, la perte de 3 atomes d'hydrogène crée dans le reste $C^3H^5 = C^3H^8 - H^3$ une force qui le rend apte à se substituer à trois atomes d'hydrogène, et la glycérine est engendrée précisément par la substitution d'un tel radical à 3 atomes d'hydrogène dans le type eau trois fois condensé.

$$\left.\begin{matrix}H^3\\ H^3\end{matrix}\right\} O^3 \qquad \left.\begin{matrix}(C^3H^5)'''\\ H^3\end{matrix}\right\} O^3$$

Type eau trois fois condensé. — Glycérine.

L'auteur est même allé plus loin. Il a supposé que les cinq atomes d'hydrogène étaient partagés de la manière suivante entre les 3 atomes de carbone [$C^3H^5 = CH^2\text{-}CH\text{-}CH^2$] et c'est là, à mon avis, le premier essai qui ait été fait d'une telle répartition des atomes dans un radical. Il n'a pas eu d'autre

1. Et non pas, comme l'avait indiqué M. Berthelot dans son remarquable mémoire, aux phosphates, pyrophosphates et métaphosphates.

suite, car c'était une simple supposition. M. Kekulé a énoncé quelques années plus tard le principe dirigeant qui permet de faire de telles répartitions d'atomes d'une façon rationnelle.

Entre le radical « monobasique » $(C^3H^7)'$ et le radical « tribasique » $(C^3H^5)'''$ dont l'auteur parlait alors, il y avait une lacune. Le reste C^3H^6 engendré par la soustraction de deux atomes d'hydrogène à l'hydrocarbure saturé C^3H^8 doit posséder une valeur de substitution et de combinaison équivalente à ces deux atomes d'hydrogène. On a montré cela à l'occasion des recherches entreprises sur la liqueur des Hollandais et ses analogues et qui ont eu pour conséquence la découverte des glycols. Ce reste ou radical C^3H^6 est le propylène et il peut se substituer, comme son homologue l'éthylène, à deux atomes d'hydrogène dans deux molécules d'eau condensées : les corps qui offrent cette constitution sont les glycols.

$\left.\begin{matrix} H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2$	$\left.\begin{matrix} (C^2H^4)'' \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2$	$\left.\begin{matrix} (C^3H^6)'' \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2$
Type eau deux fois condensé.	Glycol.	Propylglycol.

Et ces radicaux « diatomiques, » comme on les a nommés à partir de cette époque, peuvent aussi se combiner avec 2 atomes de chlore ou de brome, combinaison qui s'accomplit directement, comme l'avaient montré les chimistes hollandais à la fin du dernier siècle. L'auteur a fait remarquer que le phénomène est du même ordre que celui que nous offre la combinaison directe d'un métal avec le chlore ou avec le brome.

Ainsi la valeur de substitution mesure aussi la valeur de combinaison; ce sont des choses corrélatives, et l'éthylène qui peut se substituer à 2 atomes d'hydrogène peut se combiner directement avec 2 atomes de chlore ou de brome ou encore avec 2 atomes d'hydrogène (Berthelot) ou avec leur équivalent. De même le radical sulfuryle $(SO^2)''$ qui peut se substituer à 2 atomes d'hydrogène, dans 2 molécules d'eau condensée (p. 145), peut aussi se combiner avec 2 atomes de chlore pour former le chlorure de sulfuryle $(SO^2)''Cl^2$ (Regnault). Les radicaux de la chimie minérale et de la chimie organique montrent donc, en ce qui concerne la valeur de combinaison ou de substitution, tous les attributs des corps simples. Et cette valeur de substitution des radicaux, corrélative de leur

capacité de combinaison, va recevoir un nom particulier : on la nommera, on la nomme encore aujourd'hui « atomicité ». Bientôt elle va s'étendre aux éléments eux-mêmes (page 154) dont les radicaux, définis comme on vient de le dire, ne sont en quelque sorte que les représentants.

Je crois que c'est à M. Odling que revient l'honneur d'avoir le premier énoncé clairement cette idée que la valeur de substitution ou de combinaison des corps simples n'est pas la même. Il a attribué à l'hydrate ferrique la formule $\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Fe}\\ H^3\end{matrix}\right\} O^3$, la potasse caustique étant représentée par la formule $\left.\begin{matrix}\overset{'}{K}\\ H\end{matrix}\right\} O$. Dans l'hydrate de sesquioxyde de fer, le métal est donc substitué à 3 atomes d'hydrogène alors que le potassium ne remplace qu'un seul atome d'hydrogène dans la potasse caustique.

$$\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\} O \qquad \left.\begin{matrix}K'\\ H\end{matrix}\right\} O$$

Eau. Potasse.

$$\left.\begin{matrix}H^3\\ H^3\end{matrix}\right\} O^3 \qquad \left.\begin{matrix}\overset{'''}{Fe}\\ H^3\end{matrix}\right\} O^3$$

3 molécules d'eau. Hydrate ferrique.

Dans son mémoire sur les radicaux [1] l'auteur a donné une formule du même genre à l'acide phosphoreux, qu'il représentait comme $\left.\begin{matrix}\overset{'''}{P}\\ H^3\end{matrix}\right\} O^3$.

1. *Ann. de chim. et de phys.*, [3], T. XLVI, p. 307. L'auteur a même énoncé l'hypothèse que le phosphore empiétait en quelque sorte sur les trois molécules d'eau, comme si un atome de phosphore P était formé de trois sous-atomes, $p^3 = P$, dont chacun remplacerait un atome d'hydrogène dans une molécule d'eau, les restes des 3 molécules d'eau, dont chacune aurait perdu un atome d'hydrogène, se trouvant ainsi soudés par le phosphore *tribasique*.

$$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\} O\\ \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\} O\\ \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\} O\end{matrix} \qquad \left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}p\\ H\end{matrix}\right\} O\\ \left.\begin{matrix}p\\ H\end{matrix}\right\} O\\ \left.\begin{matrix}p\\ H\end{matrix}\right\} O\end{matrix}\right.$$

3 molécules d'eau. Acide phosphoreux.

L'idée que l'atome de phosphore triatomique est formé par la réunion de 3 sous-atomes a servi de thème à divers développements. Elle a été abandonnée par l'auteur par la raison que dans le perchlorure de phosphore et dans l'acide phosphorique il faudrait couper l'atome de phos-

L'azote a été représenté comme un élément tribasique dérivé du type hydrogène trois fois condensé.

Hydrogène.	Ammoniaque.	Azote.
$\left.\begin{matrix} H^3 \\ H^3 \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} H^3 \\ Az''' \end{matrix}\right\}$	$\left\{\begin{matrix} Az''' \\ Az''' \end{matrix}\right.$

L'oxygène et le soufre, dont le caractère « bibasique » avait été relevé par M. Kekulé, étaient considérés comme dérivés d'un type hydrogène 2 fois condensé.

Hydrogène.	Eau.	Oxygène libre.
$\left.\begin{matrix} H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} H^2 \\ O'' \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} O'' \\ O'' \end{matrix}\right\}$

Le chlore, au contraire, et les éléments analogues étaient rapportés, d'après Gerhardt, au type hydrogène.

	Acide chlorhydrique.	Chlore libre.
$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} H \\ Cl' \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} Cl' \\ Cl' \end{matrix}\right\}$

Ainsi les divers éléments qu'on vient d'énumérer étaient envisagés comme différant les uns des autres par leur valeur de substitution, le phosphore et l'azote pouvant se substituer à 3 atomes d'hydrogène ou s'y combiner; l'oxygène et le soufre pouvant se substituer à 2 atomes d'hydrogène ou s'y combiner, alors que le chlore ne s'unit qu'à un seul atome d'hydrogène et n'en peut remplacer qu'un seul.

II

Cette idée que l'acide chlorhydrique dérive de 2 volumes d'hydrogène par la substitution de 1 volume de chlore à 1 volume d'hydrogène, ou encore qu'il dérive de 2 volumes de chlore par la substitution de 1 volume d'hydrogène à 1 volume de chlore était, au fond, une conception ancienne. M. Dumas avait fait remarquer dès 1828 que dans la combinaison de 1 volume

phore en 5 sous-atomes. L'idée typique a servi de base à cette conception, mais on voit clairement comment elle a conduit à attribuer aux éléments des valeurs de substitution ou de combinaison différentes et à montrer par conséquent que leurs atomes ne sont pas équivalents entre eux.

de chlore avec 1 volume d'hydrogène, combinaison qui donne lieu à 2 volumes d'acide chlorhydrique, les atomes d'hydrogène et les atomes de chlore semblaient se couper en deux [1]. L'idée était parfaitement juste, mais elle a revêtu une forme de langage qui lui a fait tort. Si M. Dumas avait considéré 2 volumes d'hydrogène et de chlore au lieu de 1 volume, nommant molécule ce qu'il appelait atome, et atome ce qu'il désignait par atome coupé en deux ou demi-atome, il aurait donné à sa proposition une forme définitive que les formules suivantes expriment avec clarté :

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

2 vol.	2 vol.	2 vol.	2 vol.
(1 molécule)	(1 molécule)	(1 molécule)	(1 molécule)
d'hydrogène.	de chlore.	d'acide chlorhydrique.	

En tout cas on voit que dans la conception de M. Dumas la distinction si importante entre deux espèces de dernières particules, les atomes et les demi-atomes (que nous nommons aujourd'hui molécules et atomes), apparaît de nouveau dans la science, à une époque où les idées d'Avogadro et d'Ampère étaient tombées dans l'oubli. L'hydrogène et le chlore libre sont formés de deux atomes *combinés l'un avec l'autre*. Le dernier trait est important et il a été ajouté par Gerhardt, qui a exprimé la même pensée en disant : le chlore libre est du chlo-

1. *Traité de chimie appliquée aux arts*, T. I. Introduction, p. XXXVIII. Dans son compte-rendu Berzelius a vivement protesté contre cette idée de M. Dumas qui aurait conduit notre grand chimiste, si elle avait été maintenue et développée, à une conception plus juste de la théorie des volumes que celle à laquelle s'était arrêté le maître suédois. Cette conception de M. Dumas est tellement importante, que je crois devoir reproduire textuellement le passage où elle a été exprimée.

« Ces considérations sont si simples, qu'il est inutile d'insister plus « longtemps. Mais voici la difficulté quand on essaie l'application. Pre- « nons un litre de chlore et supposons qu'il renferme 1000 atomes, un « litre d'acide chlorhydrique devra encore en renfermer autant. Or,

	1 litre d'hydrogène	=	1000 atomes.
et	1 litre de chlore	=	1000 atomes.
« formant	2 litres d'acide hydrochlorique	=	2000 atomes.

« Mais chaque atome de chlore en se combinant avec un atome d'hydro- « gène n'a pu produire qu'un atome d'acide chlorhydrique ou 1000 atomes « en tout : il faut donc admettre que les atomes de chlore et d'hydro- « gène se sont coupés en deux pour former les atomes d'acide chlorhy- « drique. Chacun de ces derniers se compose donc d'un demi-atome de « chlore et d'un demi-atome d'hydrogène ; il en est de même du deu- « toxyde d'azote. »

rure de chlore, l'hydrogène libre est de l'hydrure d'hydrogène. Voici une idée nouvelle et qui va faire son chemin dans la science. Représenter la molécule des gaz diatomiques comme formée de deux atomes *combinés* l'un avec l'autre, c'était admettre que ces atomes exercent l'un sur l'autre une affinité analogue à celle qui unit les atomes dissemblables dans les composés; c'était envisager la molécule d'hydrogène comme une combinaison du même ordre que la molécule d'acide chlorhydrique; c'était représenter la combinaison directe du chlore avec l'hydrogène comme une double décomposition; c'était reprendre en un mot, mais en leur donnant une forme plus simple, le thème d'Avogadro et d'Ampère et la belle conception de M. Dumas.

Ainsi, l'hydrogène, le chlore, l'oxygène et l'azote sont formés, à l'état libre, de deux atomes combinés l'un avec l'autre. Un certain nombre de preuves chimiques viennent à l'appui de cette proposition.

On sait que le cuivre même très-divisé attaque à peine l'acide chlorhydrique à la température ordinaire. L'hydrure de cuivre le décompose, au contraire, avec une énergie extrême. M. Brodie a fait remarquer le premier que cette réaction s'explique aisément si l'on admet qu'à l'affinité du chlore pour le cuivre, vient s'ajouter l'affinité de l'hydrogène pour l'hydrogène.

$$\mathrm{Cu\overset{-}{H}}\,[1] + \mathrm{\overset{+}{H}Cl} = \mathrm{CuCl} + \mathrm{\overset{-}{H}\,\overset{+}{H}}$$

En ce qui concerne l'oxygène, la conception dont il s'agit a reçu une confirmation éclatante par les célèbres expériences de M. Brodie sur l'action réciproque de composés sur-oxygénés. Comment se fait-il que le peroxyde d'hydrogène réduise si facilement l'oxyde d'argent, l'acide permanganique, l'acide perchromique, en se réduisant lui-même, avec un vif dégagement d'oxygène. Action de contact, disait-on autrefois. C'est un mot qui n'explique rien. Jeu naturel des affinités, a dit M. Brodie. L'oxygène qui est ajouté à l'eau dans l'eau oxygénée s'unit à l'oxygène de l'oxyde d'argent ou à celui qui est en excès dans les acides sur-oxygénés, et un atome d'oxygène s'unissant à un autre atome, il se forme une molécule d'oxygène qui les contient tous deux et qui se dégage. Cette affinité de l'oxygène pour l'oxygène l'emporte sur l'affinité de l'eau pour l'oxy-

1. $Cu = 63$.

gène et sur celle du peroxyde de manganèse pour l'oxygène. Voilà pourquoi des corps saturés d'oxygène peuvent exercer l'un sur l'autre une action réductrice, sans que les produits formés par cette réduction se combinent entre eux.

Des arguments d'un autre ordre peuvent être invoqués en faveur de cette idée si importante. L'activité particulière du gaz hydrogène et du gaz oxygène *pris à l'état naissant* est due sans doute à cette circonstance, que, dans ce cas, les atomes agissent isolément, avant d'être unis à un congénère pour former les couples dont se composent les molécules. Il est évident que cette formation, qui est une combinaison, doit dégager de la chaleur. Les atomes isolés qui sont naissants et non encore combinés à leurs semblables, sont encore pourvus de cette chaleur et sont par conséquent d'autant plus actifs [1].

C'est en vain que M. Berthelot a opposé récemment à cette conception des considérations tirées des phénomènes thermiques qui accompagnent la formation des combinaisons peu stables dont il vient d'être question. L'hydrure de cuivre, a-t-il dit, est sans doute formé avec absorption de chaleur : il n'est donc pas étonnant qu'il soit attaqué à froid par l'acide chlorhydrique, alors que le cuivre ne l'est pas. L'argument semble porter en donnant une explication naturelle de la réaction dont il s'agit Mais il est nécessaire de faire quelques réserves sur les prémisses. Quel sens faut-il attacher à cette proposition : l'hydrure de cuivre est formé avec absorption de chaleur? Aucune combinaison chimique ne peut donner lieu, en tant que combinaison, à une absorption de chaleur, car le rapprochement et la fixation des dernières particules des corps dans de nouvelles positions d'équilibre donne lieu à une perte de force vive et par conséquent un dégagement de chaleur. Seulement cette action peut être précédée ou accompagnée d'une action inverse, c'est-à-dire d'une séparation des dernières particules, phénomène qui donne lieu à une absorption de chaleur. En se superposant, ces deux actions inverses donnent lieu à un résultat tantôt positif, tantôt négatif, suivant leur intensité respective. Dans l'espèce, il n'est donc pas permis de dire que le cuivre et l'hydrogène ont absorbé en se combinant une certaine quantité de chaleur : ils en ont dégagé; seulement, en se sépa-

1. Cette idée a été émise il y a longtemps par M. P. A. Favre, *Comptes rendus*. T. LXIII, p. 369.

rant de la combinaison qui les renfermait d'abord [1], les éléments de l'hydrure de cuivre en ont probablement absorbé davantage : le résultat thermique est donc, sans doute, négatif.

En ce qui concerne les réductions réciproques des combinaisons suroxygénées, M. Berthelot fait observer, de même, que l'eau oxygénée, l'ozone, et probablement l'oxyde d'argent ainsi que les acides métalliques, dont il a été question plus haut, sont formés avec absorption de chaleur. Ici la chose est indifférente et l'argument ne porte plus du tout. Admettons que ces acides métalliques et le peroxyde d'hydrogène renferment plus de chaleur que les oxydes inférieurs en lesquels ils se réduisent : cela fait comprendre leur instabilité, mais cela n'explique pas leur décomposition *réciproque*.

L'azote libre possède une faible affinité pour la plupart des autres éléments, et ses combinaisons avec un certain nombre d'entre eux ne se forment qu'indirectement, et souvent avec absorption de chaleur. La raison en est bien simple : la chaleur dégagée par la combinaison de l'azote avec le chlore, par exemple, est plus faible que la chaleur qui est absorbée lorsque les molécules diatomiques du chlore et de l'azote se résolvent en deux atomes. Et si la décomposition du chlorure d'azote dégage de la chaleur, cela prouve tout simplement que la reconstitution de ces molécules formées de deux atomes semblables dégage plus de chaleur que n'en absorbe la séparation des atomes dans le chlorure d'azote. Tout cela milite en faveur de cette idée moderne, que les molécules de certains corps simples sont formées de plusieurs atomes qui exercent une certaine attraction l'un sur l'autre ou encore qui épuisent l'un sur l'autre, en totalité ou en partie, les affinités dont ils sont doués.

III

Un pas important a été fait dans cette direction par M. Kekulé. Considérant les combinaisons les plus simples du carbone, cet éminent chimiste a reconnu d'abord que cet élément devait être considéré comme quadrivalent. Dans ses combinaisons saturées, un seul atome de carbone n'est-il pas uni à

1. Cette combinaison est l'acide hypophosphoreux dont l'action sur le sulfate de cuivre donne lieu à la formation de l'hydrure de cuivre.

4 atomes d'hydrogène dans le gaz de marais, à 4 atomes de chlore dans le chlorure de carbone, à 3 atomes d'hydrogène et à 1 atome de chlore dans le chlorure de méthyle, à 3 atomes de chlore et à 1 atome d'hydrogène dans le chloroforme ; n'est-il pas uni dans l'acide carbonique à 2 atomes d'oxygène qui valent 4 d'hydrogène, et dans le sulfure de carbone à 2 atomes de soufre qui valent 4 atomes d'hydrogène? J'en passe ; la liste des composés dont il s'agit est loin d'être complète, mais la démonstration est trop connue pour qu'il soit nécessaire d'insister. Le carbone est donc un élément quadrivalent ou tétratomique, comme on disait alors : cela signifie que sa capacité de combinaison pour l'hydrogène est quatre, lorsque celle de l'azote est trois, celle de l'oxygène deux, celle du chlore un. Le tableau suivant montre la valeur croissante de la capacité de combinaison de ces 4 éléments.

$\overset{\prime}{Cl}\,H$ acide chlorhydrique.
$\overset{\prime\prime}{O}\,H^2$ eau.
$\overset{\prime\prime\prime}{Az}\,H^3$ ammoniaque.
$\overset{IV}{C}\,H^4$ gaz des marais.

Et leur capacité de combinaison est égale à leur valeur de substitution, car si 1 atome de carbone se combine pour se saturer d'hydrogène, avec 4 atomes de ce gaz, il peut aussi se substituer à 4 atomes d'hydrogène, et nous pouvons envisager la guanidine, par exemple, comme dérivée de 3 molécules d'ammoniaque par la substitution de 1 atome de carbone à 4 atomes d'hydrogène.

Az^3H^9	$Az^3 \left\{ \begin{matrix} \overset{IV}{C} \\ H^5 \end{matrix} \right.$
3 mol. d'ammoniaque.	Guanidine.

Il en est de même pour les atomes d'azote, d'oxygène, de chlore : ils peuvent se substituer réciproquement à 3, à 2, à 1 atome d'hydrogène, comme dans les composés suivants :

$(C^6H^5)H^3AzCl$	$(C^6H^5)\overset{\prime\prime\prime}{Az}AzCl$
Chlorhydrate d'aniline.	Chlorure de diazobenzol.
$C^2H^5.OH$	$C^2H^3\overset{\prime\prime}{O}.OH$
Alcool.	Acide acétique.
$C^2H^3O.OH$	$C^2H^2\overset{\prime}{Cl}.OH$
Acide acétique.	Acide monochloracétique.

Ainsi, la capacité de combinaison des *éléments* détermine leur valeur de substitution : ces deux notions sont corrélatives et sont exprimées par le mot « atomicité ».

L'atomicité n'est donc autre chose que la *valence* des atomes, et il semble nécessaire d'introduire dans le langage scientifique ce terme qui est peu français, mais qui est clair, et auquel on ne peut pas substituer celui d'équivalence, par la raison que cette valeur ou valence est différente d'un atome à l'autre. Il y a des atomes univalents, bivalents, trivalents, quadrivalents : on les appelle aussi monoatomiques, diatomiques, triatomiques, tétratomiques, mais ces termes présentent aujourd'hui un inconvénient : ils sont employés dans une acception différente pour désigner les gaz ou les vapeurs des corps simples dont les molécules sont formées par 1, ou 2, ou 4 atomes. Il faut éviter cette confusion.

Dans la série des combinaisons hydrogénées énumérées plus haut, la valence des atomes est marquée par le nombre des atomes d'hydrogène unis à chacun d'eux. Les atomes de chlore sont ainsi faits qu'ils ne peuvent fixer chacun qu'un seul atome d'hydrogène, alors que les atomes d'oxygène en peuvent fixer deux, les atomes d'azote trois, les atomes de carbone quatre, pour former des composés saturés d'hydrogène. La capacité de saturation des atomes de carbone pour l'hydrogène, est donc quatre fois plus grande que celle du chlore pour le même élément, l'unité de saturation étant représentée par 1 atome d'hydrogène. Et si 1 atome de carbone n'était uni qu'à 3 atomes d'hydrogène ou à 2, il lui manquerait dans le premier cas une unité de saturation et deux dans le second.

Mais ce n'est pas tout. M. Kekulé est allé plus loin et a montré que les atomes de carbone peuvent s'unir les uns aux autres et épuiser ainsi une portion des affinités qui résident en eux. Ceci est tellement important que nous croyons devoir reproduire ici la démonstration de l'éminent chimiste. Elle est fondée sur ce fait que dans les carbures d'hydrogène saturés le nombre des atomes d'hydrogène ne dépasse jamais la limite marquée par la formule C^nH^{2n+2}. En voici quelques exemples :

CARBURES	C^nH^{2n+2}
Méthane	CH^4
Éthane	C^2H^6
Propane	C^3H^8
Butane	C^4H^{10}
Pentane	C^5H^{12}
Hexane	C^6H^{14}
Heptane	C^7H^{16}
Octane	C^8H^{18}

Un atome de carbone isolé peut s'unir à 4 atomes d'hydrogène, mais 2 atomes de carbone ne peuvent en fixer que six. Pourquoi pas huit? Par la raison que dans ce cas ils seraient l'un et l'autre saturés d'hydrogène et se sépareraient l'un de l'autre, en formant deux molécules de gaz des marais.

$$C^2H^8 = CH^4 + CH^4$$

Dans l'éthane, au contraire, les 2 atomes de carbone ne sont unis qu'à 6 atomes d'hydrogène, parce qu'ils ont échangé l'un avec l'autre une unité de saturation. Ceci demande une explication.

Prenons deux molécules de gaz des marais $CH^4 + CH^4$, si nous enlevons à chacune d'elles un atome d'hydrogène, nous formerons deux restes CH^3, dans lesquels l'atome de carbone ne sera plus saturé. En perdant H, il a recouvré une force de combinaison qui va le rendre capable de s'unir de nouveau à un atome d'hydrogène ou à suppléer à un atome d'hydrogène là où il en manque un. Les atomes de carbone vont donc échanger cette force en se portant l'un sur l'autre. Les voilà rivés l'un à l'autre par l'échange d'une unité de saturation, escortés chacun de 3 atomes d'hydrogène. Telle est la signification de la formule

$$H^3C\text{-}CH^3 = H\text{-}\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle H}{C}}\text{-}\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle H}{C}}\text{-}H$$

dans laquelle cet échange d'unités de saturation est marqué par les traits qui séparent les lettres [1].

Le même raisonnement va montrer que 3 atomes de carbone ne pourront s'unir à plus de 8 atomes d'hydrogène, pour former un composé saturé. En effet, prenons une molécule d'éthane C^2H^6 qui est saturée et une molécule de gaz des marais CH^4; pour que le carbone de l'une puisse s'unir au carbone de l'autre il faut que nous enlevions à chacune d'elles un atome d'hydrogène. Par suite de cette soustraction de deux atomes d'hydrogène, ceux-ci ne seront plus qu'au nombre de

1. Cette notation généralement usitée aujourd'hui a été employée pour la première fois dans les leçons que j'ai faites au Collége de France pendant l'été de 1863, et qui ont été publiées d'abord dans le *Moniteur scientifique* du Dr Quesneville, et plus tard sous le titre de : *Leçons de philosophie chimique*, Hachette, 1864. Je renvoie à cet égard aux pages 140, 143, 145, 158 et 182 de cet opuscule.

huit et un des atomes de carbone de l'éthane, ainsi dépouillé, pourra s'unir à l'atome de carbone du méthane privé lui-même d'un atome d'hydrogène. Les trois atomes de carbone du nouvel hydrogène carboné, propane, formeront ainsi une chaîne solidement rivée par les affinités mêmes qui auront été enlevées à chacun d'eux. Les formules suivantes montrent la génération et le groupement atomique du propane.

$$\underset{\text{Méthane.}}{H - \overset{H}{\underset{H}{C}} - H} + \underset{\text{Ethane.}}{H - \overset{H}{\underset{H}{C}} - \overset{H}{\underset{H}{C}} - H} - H^2 = \underset{\text{Propane.}}{H - \overset{H}{\underset{H}{C}} - \overset{H}{\underset{H}{C}} - \overset{H}{\underset{H}{C}} - H}$$

Et ici il faut immédiatement prémunir contre une erreur. Les expressions du genre de celle qu'on vient d écrire ne sont pas destinées à marquer à chaque atome sa position dans l'espace. Elles indiquent les relations qui existent entre les atomes. La formule précédente montre de quelle façon les atomes d'hydrogène sont partagés entre les trois atomes de carbone liés ensemble par l'échange d'unités de saturation et qui forment en quelque sorte le noyau ou le squelette de la combinaison. Et les traits d'union intercalés entre les atomes ne font que marquer leur degré de saturation. Ils indiquent le nombre et l'échange des unités de saturation : ils ne signifient pas autre chose. Chaque atome de carbone quadrivalent est entouré de quatre traits; les atomes d'hydrogène univalents ne sont liés que par un seul.

Le raisonnement qui vient d'être exposé s'appliquerait de la même manière à des carbures d'hydrogène saturés renfermant un plus grand nombre d'atomes de carbone. Les atomes de carbone au nombre de 4, de 5, de 6, échangeraient entre eux une partie de la capacité de saturation qui réside en eux. Il est facile de voir qu'autour de ces noyaux carburés ainsi formés il ne resterait que 10, 12 ou 14 places disponibles pour autant d'atomes d'hydrogène. Ainsi, pour prendre un dernier exemple, 4 atomes de carbone exigent 6 unités de saturation pour se constituer en un noyau solidement rivé; sur 16 unités de saturation qui résidaient dans les 4 atomes de carbone il ne reste donc plus que 10 qui soient disponibles pour la fixation des atomes d'hydrogène.

Les développements qui précèdent font comprendre le sens et la portée de la grande idée de M. Kekulé. Cette idée fait

comprendre trois choses qui ne semblaient avoir aucune liaison entre elles, savoir :

1° Ce fait qu'aucun carbure d'hydrogène saturé ne peut renfermer un nombre d'atomes de carbone supérieur à celui qui est marqué par la formule C^nH^{2n+2};

2° Cet autre fait sur lequel Laurent et Gerhardt avaient tant insisté autrefois que le nombre des atomes d'hydrogène contenus dans les carbures d'hydrogène est toujours pair;

3° La grande stabilité de ces carbures d'hydrogène : elle est due à la grande affinité non-seulement de l'hydrogène pour le carbone, mais encore du carbone pour le carbone.

Ces faits qui ont été révélés par l'observation ne présentaient qu'un caractère empirique. Les voilà expliqués et subordonnés à un principe dont ils découlent comme des conséquences naturelles.

L'affinité du carbone pour le carbone, telle est la cause de la variété infinie, de la multitude immense des combinaisons du carbone ; c'est la raison d'être de la chimie organique. Nul autre élément ne possède au même degré cette propriété maîtresse de l'élément carbone, cette faculté que possèdent ses atomes de se combiner, de se river les uns aux autres, de façon à former cette charpente si variable dans sa forme, ses dimensions, sa solidité, et qui sert en quelque sorte de point d'appui aux autres matériaux, je veux dire aux atomes des autres éléments. Pourtant ces derniers ne sont pas dépourvus de cette propriété de s'unir entre eux. Il convient d'entrer à cet égard dans quelques développements.

IV

Nous avons exposé plus haut la notion des gaz et des vapeurs diatomiques. Les molécules d'hydrogène sont formées de deux atomes qui, étant univalents et combinés l'un avec l'autre, ont épuisé, par le fait de cette union, toute la capacité de combinaison qui réside en eux. La molécule d'hydrogène ne peut donc pas servir de point d'appui à une autre molécule : elle représente une combinaison saturée qui ne peut se modifier que par substitution. Il en est de même d'une molécule de chlore, et lorsque ces deux molécules arrivent en conflit l'une avec l'autre elles se décomposent réciproquement, et l'acide

chlorhydrique prend naissance, nous l'avons vu, par l'échange des atomes de chlore et d'hydrogène dans les molécules de ces gaz diatomiques.

La molécule d'oxygène est formée, de même, par deux atomes combinés ensemble et comme chacun d'eux possède une capacité de combinaison qui est représentée par deux unités, on peut représenter l'union des deux atomes comme cimentée par l'échange de ces deux unités de saturation ou atomicités. Et, conformément à la notation indiquée plus haut, on peut représenter ce double échange par deux traits d'union. La molécule d'oxygène devient alors $O = O$ = 2 volumes. Mais on conçoit aussi que ces deux atomes d'oxygène soient simplement liés par l'échange d'une seule unité de saturation : deux de ces unités deviennent alors disponibles, et l'on voit que, dans ce cas, une molécule d'oxygène peut servir de point d'appui à d'autres atomes, qui peuvent être fixés par chacun des deux atomes d'oxygène. Si $O = O$ représente un couple saturé, le symbole $-O-O-$ représenterait un couple non saturé et capable de fixer deux atomes d'hydrogène par exemple. Cette conception rend compte de la constitution de l'eau oxygénée $H-O-O-H$.

Certains peroxydes possèdent évidemment la constitution de l'eau oxygénée. Il en est ainsi des peroxydes de baryum et de strontium qu'on peut représenter par les formules :

$$Ba{<}\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix} \qquad \text{et} \qquad Sr{<}\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}$$

Les considérations que nous venons de faire valoir pour l'oxygène bivalent s'appliquent à l'azote trivalent. Dans l'azote libre nous pouvons considérer les deux atomes de la molécule comme échangeant les unités de saturation ou atomicités dont ils sont pourvus et cet échange donne lieu à une union solide que peu d'éléments ont le pouvoir de troubler, en intervenant directement. On sait que l'azote libre ne s'unit directement qu'à un très-petit nombre de corps.

Ce couple d'atomes d'azote $Az \equiv Az$ représente, au point de vue calorifique, un système plus stable (comme ayant donné lieu à un plus grand dégagement de chaleur) qu'un composé formé par un atome d'azote et par trois atomes de chlore par exemple. Mais ces deux atomes d'azote $Az \equiv Az$ qui échangent 3 unités de saturation n'en peuvent échanger que 2

ou une seule et alors, comme dans le cas précédent, la molécule d'azote peut servir de point d'appui à d'autres éléments dans des combinaisons complexes. En voici des exemples. Je les prends dans ces combinaisons organiques si remarquables, connues sous le nom de composés azoïques et diazoïques.

Az	C^6H^5-Az	C^6H^5-Az	C^6H^5-Az﹨	C^6H^5-AzH
⦀ Az	‖ Cl-Az	‖ C^6H^5-Az	C^6H^5-Az╱ O	C^6H^5-AzH
Azote libre.	Chlorure diazobenzol.	Azobenzide.	Azoxybenzide.	Hydrazobenzide.

On voit clairement ici comment le couple non saturé des deux atomes d'azote peut servir de point d'appui à d'autres atomes ou de point d'attache à leurs affinités, si on pouvait se servir de cette expression figurée. On voit aussi que ce ne sont pas seulement des éléments tels que le chlore, l'hydrogène, l'oxygène qui peuvent ainsi se fixer sur des atomes d'azote (ou sur d'autres) lesquels ne sont plus saturés dans leurs affinités ou n'ont pas épuisé leur capacité de combinaison. Des groupes tels que le phényle C^6H^5 qui figure dans les formules précédentes partagent cette propriété avec les éléments. Le phényle peut jouer le rôle et prendre la place d'un certain atome d'hydrogène, parce qu'il lui manque un atome d'hydrogène pour devenir benzine. Nous reviendrons sur ce point.

Jusqu'ici nous avons montré l'origine, le développement et les conséquences de cette idée qui est moderne, à savoir que les atomes de corps simples peuvent épuiser sur eux-mêmes, une partie ou la totalité de la *capacité de combinaison* dont ils sont pourvus, et l'on doit comprendre maintenant la valeur de ce terme. Nous avons rencontré cette propriété à un haut degré dans les atomes de carbone, nous l'avons retrouvée dans les atomes d'hydrogène, dans les atomes d'oxygène et dans les atomes d'azote, c'est-à-dire dans les éléments ordinaires des composés organiques. Mais d'autres corps simples n'en sont point dépourvus et nous allons la retrouver dans le silicium, dans les métaux. C'est ce qu'il faut établir maintenant.

Parmi les éléments quadrivalents analogues au carbone on peut compter le silicium et le titane. On connaît, en effet, des tétrachlorures de $SiCl^4$ et $TiCl^4$. M. Friedel a réussi à préparer un sesquiiodure et un sesquichlorure de silicium, ce dernier

l'analogue du sesquichlorure de carbone C^2Cl^6 qui présente la constitution de l'éthane (page 156). Les deux atomes de carbone, unis entre eux, ayant échangé une unité de saturation ou atomicité, il en reste 6 qui sont en quelque sorte disponibles pour 6 atomes de chlore. Dans le sesquiiodure et le sesquichlorure de silicium les 6 atomes d'iode ou de chlore jouent le même rôle et les deux atomes de silicium sont unis entre eux, échangeant la quatrième unité de saturation ou valence qui réside dans chacun d'eux.

Cl Cl Cl - C - C - Cl Cl Cl	Cl Cl Cl - Si - Si - Cl Cl Cl	Cl Cl Cl - Ti - Ti - Cl Cl Cl
Sesquichlorure de carbone.	Sesquichlorure de silicium.	Sesquichlorure de titane.

Le sesquichlorure de titane présente une constitution analogue. Et il est à remarquer que les formules dont il s'agit ne sauraient être dédoublées. La densité de vapeur de tous ces corps a été prise et leur condensation moléculaire doit être exprimée par les formules précédentes.

Les chlorures de fer et d'aluminium sont analogues aux chlorures précédents. Les recherches classiques de MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost sur la densité de vapeur de ces chlorures doivent leur faire attribuer les formules Fe^2Cl^6 et Al^2Cl^6. Et l'on doit admettre que les deux atomes de fer et d'aluminium sont unis entre eux comme le sont les atomes de carbone, de silicium et de titane dans les chlorures correspondants.

Les couples Fe-Fe et Al-Al seraient donc sexvalents. Ceci est une idée ingénieuse de M. Friedel. Considérant le fer comme quadrivalent dans la pyrite FeS^2 [1], l'éminent chimiste envisage les composés ferriques comme renfermant deux atomes de fer tétratomique unis l'un à l'autre par l'échange de deux unités de saturation. Dans le couple (Fe-Fe) qui est le ferricum

1. Le tétrachlorure ferrique correspondant à la pyrite n'existe pas. On peut interpréter ce fait en disant que dans l'action du chlore sur le protochlorure, s'il ne se forme pas du tétrachlorure, cela est dû à cette circonstance que l'affinité du fer pour le fer l'emporte sur celle du 4e atome de chlore pour le fer.

$$FeCl^4 + FeCl^4 = (Fe\text{-}Fe)^{VI}Cl^6 + ClCl.$$

Ajoutons que des recherches importantes sur les sels ferriques, dues à M. Scheurer-Kestner, ont confirmé l'existence dans ces sels du ferricum sexvalent Fe^2.

il ne resterait donc libres ou disponibles que 6 unités de saturation. Le chlorure chromique violet et, peut-être, les composés qu'on nomme sesquichlorure d'osmium et de ruthénium possèdent la même constitution moléculaire que les deux chlorures précédents.

$\overset{VI}{[\overset{IV}{Al}\text{-}\overset{IV}{Al}]}Cl^6$	$\overset{VI}{[\overset{IV}{Fe}\text{-}\overset{IV}{Fe}]}Cl^6$	$\overset{VI}{[\overset{IV}{Cr}\text{-}\overset{IV}{Cr}]}Cl^6$	$\overset{VI}{[\overset{IV}{Os}\text{-}\overset{IV}{Os}]}Cl^6$	$\overset{VI}{[\overset{IV}{Ru}\text{-}\overset{IV}{Ru}]}Cl^6$
Chlorure d'aluminium.	Hexachlorure de fer.	Hexachlorure de chrome.	Hexachlorure d'osmium.	Hexachlorure de ruthénium.

Les oxydes correspondants sont :

$$\overset{VI}{(Al^2)}O^3 \quad \overset{VI}{(Fe^2)}O^3 \quad \overset{VI}{(Cr^2)}O^3 \quad \overset{VI}{(Os^2)}O^3 \quad \overset{VI}{(Ru^2)}O^3$$

Il ne faut pas confondre ces trioxydes avec les sesquioxydes proprement dits qui renferment des éléments trivalents, tels que l'arsenic, l'antimoine, le bismuth, l'or. Ces sesquioxydes correspondent à des trichlorures et les 2 atomes de métal qu'ils renferment sont unis, non pas entre eux, mais par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène.

$\overset{III}{As}Cl^3$	$\overset{III}{Sb}Cl^3$	$\overset{III}{Bi}Cl^3$	$\overset{III}{Au}Cl^3$
Chlorure d'arsenic.	Chlorure d'antimoine.	Chlorure de bismuth.	Chlorure aurique.
$O\langle\begin{matrix}\overset{III}{As}O\\ \overset{III}{As}O\end{matrix}$	$O\langle\begin{matrix}\overset{III}{Sb}O\\ \overset{III}{Sb}O\end{matrix}$	$O\langle\begin{matrix}\overset{III}{Bi}O\\ \overset{III}{Bi}O\end{matrix}$	$O\langle\begin{matrix}\overset{III}{Au}O\\ \overset{III}{Au}O\end{matrix}$
Anhydride arsénieux.	Sesquioxyde d'antimoine.	Sesquioxyde de bismuth.	Sesquioxyde d'or.

L'iridium et le rhodium forment des trichlorures et des sesquioxydes bien caractérisés, et qui paraissent rentrer dans la série précédente. Mais ils forment aussi des bichlorures ou plutôt des tétrachlorures dans lesquels on peut admettre l'existence des couples (Ir-Ir) et [Rh-Rh] formés par l'union de deux atomes d'iridium ou de deux atomes de rhodium, lesquels ayant échangé une unité de saturation ne sont plus en possession que de quatre atomicités.

$\overset{IV}{[\overset{III}{Ir}\text{-}\overset{III}{Ir}]}Cl^4$	$\overset{IV}{[\overset{III}{Rh}\text{-}\overset{III}{Rh}]}Cl^4$
Bichlorure d'iridium.	Bichlorure de rhodium.

Enfin, dernier exemple de ces unions que peuvent former les atomes d'un seul et même métal, par l'échange partiel de leurs atomicités ou unités de saturation, on peut admettre que les combinaisons cuivreuses et les combinaisons mercureuses

renferment les premières deux atomes de cuivre, les secondes deux atomes de mercure unis entre eux. Les chlorures et les oxydes cuivreux et mercureux prennent donc les formules suivantes :

$[\overset{''}{Cu}\text{-}\overset{''}{Cu}]^{''}Cl^2$ Chlorure cuivreux.	$[\overset{''}{Hg}\text{-}\overset{''}{Hg}]^{''}Cl^2$ Chlorure mercureux.
$[\overset{''}{Cu}\text{-}\overset{''}{Cu}]^{''}O$ Oxyde cuivreux.	$[\overset{''}{Hg}\text{-}\overset{''}{Hg}]^{''}O$ Oxyde mercureux.

On a suffisamment justifié (page 83) la formule qui est attribuée ici au chlorure mercureux et il semble dès lors qu'il soit permis d'attribuer une composition analogue au chlorure cuivreux; pourtant il y a une réserve à faire à cet égard.

CHAPITRE II

I

L'AFFINITÉ ET L'ATOMICITÉ, DEUX PROPRIÉTÉS DISTINCTES DES ATOMES

Nous avons défini dans les pages précédentes l'atomicité en l'envisageant comme la capacité de saturation des atomes ou comme leur valence dans les combinaisons. C'est donc une propriété des atomes inhérente à leur nature. On peut se demander en quoi elle diffère de l'affinité.

L'affinité est la force de combinaison, l'énergie chimique. Elle détermine l'intensité et le sens des réactions chimiques et est mesurée par les effets thermiques que ces réactions produisent. Elle varie essentiellement d'un atome à l'autre. En se combinant avec les atomes d'hydrogène les atomes de chlore, de brome et d'iode dégagent des quantités de chaleur fort différentes : leur affinité pour l'hydrogène est très-différente et est en rapport avec les quantités de chaleur dégagées. Mais si nous considérons les combinaisons des mêmes éléments avec l'oxygène, l'ordre des affinités se trouvera renversé. C'est le chlore qui est doué des affinités les plus faibles pour ce corps : les composés de chlore et d'oxygène sont très-instables, quelques-uns détonants, c'est-à-dire formés avec absorption de chaleur. L'affinité ou l'énergie chimique considérée dans un élément donné est donc quelque chose de relatif. Elle dépend de la nature de l'élément avec lequel le premier se combine.

Elle dépend aussi des conditions dans lesquelles les corps se trouvent placés. Berthollet a fait ressortir autrefois l'influence qu'exercent sur l'affinité les états physiques des corps, leur degré de cohésion, leur insolubilité. Cela est trop connu pour qu'il soit nécessaire d'y insister (voir page 4). Mais il convient de rappeler ici combien les agents physiques tels que la chaleur, la lumière, l'électricité, peuvent augmenter ou diminuer l'énergie chimique, stimuler ou troubler l'exercice de l'affinité. Chauffez du mercure à un certain degré, vous mettez ses atomes dans un état où ils sont capables d'attirer les atomes d'oxygène. Chauffez davantage, les atomes de mercure et d'oxygène vont se séparer de nouveau. L'affinité du mercure pour l'oxygène est donc subordonnée à la température. C'est une propriété relative et non une propriété absolue, comme le poids atomique. De même un flux d'étincelles électriques ou l'effluve de la décharge obscure peut déterminer des combinaisons entre des atomes qui demeureraient sans action les uns sur les autres dans les conditions ordinaires. Inversement, les mêmes influences peuvent provoquer des décompositions, comme le fait le courant de la pile. Dans ce cas encore les conditions où se trouvent placés les atomes, exercent une influence visible sur leurs affinités.

L'atomicité est la capacité de saturation ou la valeur de substitution des atomes, et cette *valence* des atomes est quelque chose d'essentiellement différent de la force de combinaison ou de l'énergie qui réside en eux. Elle gouverne la forme des combinaisons et celle-ci varie d'un atome à l'autre. Ainsi les combinaisons hydrogénées du chlore, de l'oxygène, de l'azote et du carbone ont une forme différente (page 154) et les atomes de carbone sont ainsi faits, qu'ils peuvent attirer quatre atomes d'hydrogène alors que les atomes d'azote n'en peuvent annexer que trois, etc. Et il faut remarquer que la force avec laquelle les atomes d'hydrogène sont attirés par ces divers corps simples est indépendante du nombre d'atomes qui est fixé dans chaque cas. Ne sait-on pas que si le chlore s'unit à l'hydrogène avec une énergie extrême, l'oxygène s'y combine avec moins de force, le carbone difficilement et seulement lorsqu'il y est sollicité par les influences les plus puissantes, enfin que l'azote ne s'y unit pas directement.

Il y a donc là deux notions essentiellement différentes et qui sont à la base de la science, l'affinité, l'atomicité.

II

L'ATOMICITÉ PROPRIÉTÉ RELATIVE DES ATOMES

Mais poursuivons ce parallèle. L'atomicité ou capacité de saturation est-elle quelque chose d'immuable et de fixe pour chaque espèce d'atomes, quelles que soient les combinaisons dans lesquelles ils entrent. Il n'en est rien; il faut considérer que l'action des atomes est réciproque, et que dans un composé formé de deux atomes hétérogènes, les propriétés de l'un sont influencées par celles de l'autre, tous deux devant en quelque sorte s'accommoder ensemble. L'atomicité est donc une propriété relative des atomes comme l'affinité elle-même. Il est facile de prouver qu'il en est ainsi. L'azote, le phosphore, l'arsenic et l'antimoine ne se combinent qu'avec trois atomes d'hydrogène : les trois derniers éléments se combinent aussi avec trois atomes de chlore; mais tandis que le phosphore et l'antimoine peuvent s'unir à cinq atomes de chlore pour former des pentachlorures, l'arsenic ne peut s'unir qu'à trois atomes de cet élément. Il y a donc là des différences essentielles dans la capacité de saturation de ces corps simples pour l'hydrogène et pour le chlore. Les combinaisons hydrogénées offrent une forme particulière et appartiennent à un certain type, le même pour toutes; les composés chlorés n'y correspondent pas exactement, le phosphore et l'antimoine, mais non l'arsenic, pouvant former avec le chlore des chlorures appartenant à un type particulier.

Considérons maintenant quelques autres combinaisons que forme le même groupe de corps. Pour aucun d'eux on ne connaît une combinaison hydrogénée ou une combinaison éthylée ou méthylée appartenant au type RX^5. Mais cet azote, qui ne peut fixer ni cinq atomes d'hydrogène ni cinq groupes éthyliques, est uni dans le sel ammoniac à quatre atomes d'hydrogène et un de chlore, dans l'iodure de tétréthylammonium à quatre groupes éthyliques et à un atome d'iode.

$$AzH^3 + HCl = AzH^4Cl$$
$$AzEt^3 + Et\,Cl = AzEt^4I$$

Pour le phosphore, pour l'arsenic et pour l'antimoine, nous avons de même les composés

$PhEt^4I$	$As\,Me^4\,Cl$
$SbEt^4I$	$As\,Me^3\,Cl^2$
	$As\,Me^2\,Cl^3$
	$As\,Me\,Cl^4$

qui appartiennent au type RX^5.

Les combinaisons méthylées de l'arsenic sont dignes d'attention au point de vue qui nous occupe. L'arsenic ne peut s'unir ni à cinq atomes de chlore, ni à cinq groupes méthyliques. Mais on connait des composés bien définis renfermant pour un atome d'arsenic quatre groupes méthyliques et un atome de chlore ou quatre atomes de chlore et un groupe méthylique, tant il est vrai que la capacité de combinaison de l'arsenic, qui est la même pour le chlore et pour le méthyle, varie, se développe en quelque sorte, lorsque le chlore et le méthyle se présentent *tous deux* pour entrer en combinaison avec l'arsenic.

Les combinaisons oxygénées des corps simples dont il s'agit appartiennent généralement aux types RX^3 et RX^5. Mais ici encore on remarque des particularités dignes d'attention. L'azote est bivalent dans le bioxyde d'azote AzO [1] : aussi ce composé n'est-il pas saturé. Il est quadrivalent dans AzO^2 : aussi ce dernier tend-il à s'unir à lui-même à une basse température de manière à former le corps $O^2\overset{v}{Az}\text{-}\overset{v}{Az}O^2$.

L'arsenic forme avec le soufre un composé AsS^2 ou $As^2S^4 = S^2\overset{v}{As}\text{-}\overset{v}{As}S^2$ dont l'analogue n'est pas connu dans la série oxygénée.

Concluons donc qu'en ce qui concerne l'azote et ses congénères il n'y a rien d'absolu dans la capacité de saturation des atomes, car nous constatons que celle-ci varie suivant la nature des éléments ou des groupes qui sont unis aux corps simples dont il s'agit.

Considérons une autre famille, celle du chlore. Ce corps et ses congénères se comportent avec l'hydrogène, l'éthyle, les métaux, comme des éléments univalents.

ClH	Acide chlorhydrique.
$Cl\acute{E}t$	Chlorure d'éthyle.
ClK	Chlorure de potassium.
Cl^2Pb''	Chlorure de plomb.
Cl^3Sb'''	Chlorure d'antimoine, etc.

1. Ou $-\overset{'''}{Az}O$.

Il n'en est pas de même dans les diverses combinaisons oxygénées du chlore et de ses congénères, dans lesquelles la capacité de saturation de ces éléments pour l'oxygène, va s'épuisant par degrés. Ainsi, dans l'acide hypochloreux $Cl(OH)'$ le chlore est univalent; il est quintivalent dans l'acide chlorique $ClO^2(OH)$, septivalent dans l'acide perchlorique[1] $ClO^3(OH)$. A l'acide perchlorique nous comparerons l'acide permanganique $MnO^3(OH)$ où le manganèse est septivalent : il est bivalent dans le bichlorure $MnCl^2$, probablement quadrivalent dans le peroxyde MnO^2, etc.

L'iode qui appartient à la famille dont il s'agit offre une particularité digne de remarque : il forme avec le chlore un protochlorure ClI dans lequel il paraît jouer le rôle d'élément univalent, comme dans l'iodure de potassium, composé saturé. Dans le protochlorure l'iode n'est point saturé, car il peut fixer deux nouveaux atomes de chlore pour former un trichlorure. Et

1. J'avais émis l'idée que dans certains composés oxygénés riches en oxygène, les atomes de ce corps pouvaient être unis l'un à l'autre, de manière à former une chaîne. Ainsi, j'avais représenté la constitution de l'acide chlorique et de l'acide perchlorique par les formules :

$\dot{C}lO\text{-}O\text{-}O\text{-}(OH)'$	$\dot{C}l\text{-}O\text{-}O\text{-}O\text{-}(OH)'$
Acide chlorique.	Acide perchlorique.

Et cette hypothèse avait trouvé plus tard un appui dans les idées émises sur la constitution des quinones. On sait que MM. Graebe et Liebermann ont envisagé la quinone comme un dérivé benzénique dans lequel le groupe diatomique $[O\text{-}O]''$ était substitué à 2 atomes d'hydrogène de la benzine.

C^6H^6	$C^6H^4(O\text{-}O)''$
Benzine.	Quinone

Cette idée a dû être abandonnée, et je dois renoncer à mon ancienne hypothèse sur la constitution des acides du chlore, du soufre, etc. L'existence d'une chaîne d'atomes d'oxygène dans les acides supérieurs du chlore semblerait d'ailleurs se concilier difficilement avec la stabilité de plus en plus grande de ces acides, à mesure que le nombre d'atomes d'oxygène y augmente. Je me rallie donc à l'idée que le chlore est heptatomique ou septivalent dans l'acide perchlorique, et que le soufre est sexvalent dans l'acide sulfurique. Étant donné le fait des proportions multiples, si nous admettons que l'atomicité varie par degrés, il n'y a aucune raison pour ne pas admettre qu'un élément donné peut manifester, vis-à-vis de l'oxygène, une capacité de combinaison sept fois plus grande que vis-à-vis de l'hydrogène. Ajoutons toutefois que, dans certains peroxydes analogues à l'eau oxygénée, on doit admettre comme dans celle-ci l'existence de deux atomes d'oxygène unis entre eux.

H H $\dot{O}\text{-}\dot{O}$	Ba $\widehat{O\text{-}O}$
Peroxyde d'hydrogène.	Peroxyde de baryum.

ce trichlorure d'iode est bien une combinaison atomique, car les trois atomes de chlore peuvent y être remplacés par trois groupes oxacétyle (Schützenberger).

Nous avons donc les composés suivants :

$\dot{I}Cl$	$\overset{'''}{I}Cl^3$	$\overset{'''}{I}(C^2H^3O^2)^3$
Protochlorure d'iode.	Trichlorure d'iode.	Triacétate d'iode.

Dans l'acide iodique $IO^2(OH)'$ l'iode est quintivalent : il est septivalent dans l'acide periodique $IO^3(OH)'$. Ce dernier acide forme des hydrates très-remarquables auxquels correspondent même des sels définis. Ces hydrates sont :

$$IO^4H + H^2O = \overset{VII}{I}O^2(OH)^3$$
$$IO^4H + 2H^2O = \overset{VII}{I}O(OH)^5$$

Le caractère polyatomique de l'iode est beaucoup plus prononcé que celui du chlore et c'est une chose digne de remarque que l'iode puisse fixer dans les différents hydrates de l'acide periodique un, trois ou cinq groupes oxhydryles, pour former des combinaisons relativement stables.

Passons à une autre famille, celle de l'oxygène, qui est un élément bivalent. Comme lui, le soufre, le sélénium, le tellure sont bivalents dans leurs combinaisons hydrogénées. Ils sont quadrivalents dans les acides anhydres SO^2, SeO^2, TeO^2 et dans les chlorures $SeCl^4$, $TeCl^4$; sexvalents dans les anhydrides SO^3, SeO^3, TeO^3 et dans les acides sulfurique $SO^2(OH)^2$, sélénique $SeO^2(OH)^2$, tellurique $TeO^2(OH)^2$. L'oxygène, qui appartient à la même famille, est un des éléments bivalents les mieux caractérisés. Peut-il, comme ses congénères, faire fonction, dans certains cas, d'élément quadrivalent? Cela n'est pas impossible et l'on pourrait invoquer en faveur de cette supposition un fait important découvert par M. Friedel. L'oxyde de méthyle $(CH^3)^2O$ s'unit à l'acide chlorhydrique HCl, bien qu'on puisse envisager l'un ou l'autre corps comme étant saturé. Et la combinaison est assez stable pour ne pas se dissocier complétement à la température de l'ébullition. Si la molécule $(CH^3)^2O,HCl$ peut exister à l'état de vapeur, l'hypothèse de l'oxygène quadrivalent rendrait compte de ce fait : le chlore

1. Le periodate de sodium ordinaire est $IO^2 \lessgtr \begin{matrix}(OH) \\ (ONa)^2\end{matrix} + H^2O$.

et l'hydrogène pourraient être attirés en même temps que les deux groupes méthyliques (Friedel).

Le développement d'atomicités supplémentaires dans l'oxygène rendrait compte, ainsi que M. Friedel l'a fait remarquer récemment, de la formation de certaines combinaisons dites moléculaires, notamment de la fixation de l'eau de cristallisation par un grand nombre de molécules anhydres. Mais ceci se rattache à une question générale qui sera traitée plus loin.

Une remarque qui n'est pas dépourvue d'intérêt peut trouver sa place ici. L'oxygène est bivalent; le soufre, le sélénium, le tellure montrent, dans une foule de composés, des atomicités supérieures. De même, dans une autre famille, le chlore est univalent, du moins dans ses combinaisons avec l'hydrogène et les métaux; l'iode peut manifester des atomicités supérieures. Ne semble-t-il pas que cette tendance à développer des atomicités d'ordre plus élevé, soit en rapport avec l'accroissement des poids atomiques : dans une seule et même famille, les éléments les plus lourds semblent plus aptes que les autres à former des combinaisons d'ordre plus élevé, c'est-à-dire à manifester des atomicités supérieures.

Le chrôme n'est pas sans analogie avec le soufre; aussi bien M. Mendéléeff le range-t-il, avec le molybdène et le tungstène, dans le groupe de l'oxygène et du soufre. Chez ce métal, le caractère sexvalent est plus prononcé encore que chez le soufre : il le devient davantage chez le molybdène et le tungstène dont les poids atomiques sont plus élevés et pour lesquels on connaît des hexachlorures. Mais les composés chlorés du tungstène offrent un exemple frappant de la variation de l'atomicité chez un seul et même élément. Sans parler du dichlorure de tungstène, on connaît trois autres chlorures bien définis, savoir :

$$WCl^4$$
$$WCl^5$$
$$WCl^6$$

dans lesquels le tungstène entre évidemment avec une valence ou valeur de combinaison qui diffère comme les nombres **4, 5, 6.**

Considérons encore quelques autres métaux au point de vue qui nous occupe, c'est-à-dire de l'atomicité variable et de sa tendance à augmenter de valeur avec l'accroissement du poids atomique.

Le fer est bivalent dans le bichlorure, quadrivalent dans le bisulfure FeS^2 et dans l'hexachlorure $(Fe\text{-}Fe)^{VI}Cl^6$ (Friedel), mais on sait que le bioxyde correspondant au bisulfure et le tétrachlorure ne sont pas connus, nouvelle preuve que l'atomicité est fonction de la nature des deux éléments qui se combinent.

Le ruthénium [1] forme un tétrachlorure bien défini, mais l'hexachlorure de ruthénium n'est point connu. Une telle combinaison existe, au contraire, avec l'osmium, l'analogue du ruthénium, et dont le poids atomique est plus élevé. Ajoutons que dans l'acide perruthénique et dans l'acide osmique, qui est si stable, le ruthénium et l'osmium font fonction d'éléments octovalents.

Nous pouvons comparer de même le rhodium à l'iridium, le palladium au platine; puis les métaux alcalins à l'argent, à l'or et au thallium. Bornons-nous à cette dernière comparaison [2]. Les métaux alcalins et l'argent sont univalents. L'or dont le poids atomique est plus élevé que celui de l'argent forme non-seulement un protochlorure mais encore un trichlorure très-caractérisé. Il en est de même du thallium comparé au césium et au rubidium. Pour tous ces métaux, les atomicités d'ordre supérieur se développent avec l'accroissement du poids atomique.

Mais arrivons au carbone pour prendre un dernier exemple qui pourra clore cette longue discussion.

A l'exemple de M. Kekulé, nous avons considéré le carbone comme quadrivalent, dans les combinaisons saturées qu'il forme avec l'oxygène, le soufre, l'hydrogène, le chlore. Mais il existe d'autres combinaisons du carbone où cet élément n'est pas saturé. L'oxyde de carbone, $CO = 2$ volumes, en fournit un exemple. Dans ce corps le carbone n'a pas

1. Le fer, le ruthénium et l'osmium forment une série dans le tableau de M. Mendéléeff (page 115).

2. Le groupe des métaux alcalins proprement dit comprend les métaux suivants :

Li, Na, K, Rb, Cs.

On peut y joindre un sous-groupe comprenant l'argent, le cuivre, l'or et le thallium. Le cuivre semble déplacé ici; pourtant quelques raisons militent en faveur du rapprochement de ce métal avec l'argent, entre autres, l'isomorphisme de Cu^2S et de Ag^2S (page 102). Quant au thallium, il est évidemment permis de le rapprocher des métaux alcalins, bien que, dans le tableau de M. Mendéléeff, il se trouve placé dans une autre série.

épuisé sa capacité de combinaison pour l'oxygène, puisqu'il peut en fixer un autre atome pour former le gaz carbonique CO^2.

Et son affinité, son énergie de combinaison, n'est pas épuisée davantage dans l'oxyde de carbone, puisque ce gaz dégage de la chaleur en se combinant avec l'oxygène. Et pourtant l'oxyde de carbone représente une molécule stable, une combinaison définie quoique non saturée. L'affinité pour l'oxygène y réside encore, sous forme de force vive, mais sans se manifester tant que la molécule reste oxyde de carbone. Par sa forme, son type, cette molécule diffère de celle de l'acide carbonique, et si nous considérons les unités de saturation qui sont échangées dans les deux combinaisons nous trouvons que cet échange porte sur deux dans l'oxyde de carbone, sur quatre dans l'acide carbonique. Il en résulte que, dans l'oxyde de carbone, l'atome de carbone joue le rôle d'un élément bivalent, alors qu'il est quadrivalent dans l'acide carbonique. Au fond, ceci n'est qu'une façon de parler, car on peut ajouter que s'il ne manifeste pas tout entière la capacité de combinaison qu'il possède pour l'oxygène, il n'en est pas moins vrai qu'il la possède, car il va la manifester dès qu'il en trouvera l'occasion. L'oxyde de carbone renferme un atome de carbone qui est encore en possession de deux unités de saturation, ce qu'on peut exprimer par la formule $= \overset{\text{IV}}{C} = \overset{''}{O}$, l'acide carbonique étant $\overset{''}{O} = \overset{\text{IV}}{C} = \overset{''}{O}$.

Il serait oiseux de poser et de discuter la question de l'atomicité variable, si elle devait se réduire à ces termes. Mais il n'en est pas ainsi. M. Cooper a fait remarquer le premier que le carbone existe dans une foule de combinaisons dans l'état où il est dans l'oxyde de carbone. Et c'est ce qu'il importe d'examiner et d'établir, car le but le plus élevé de la chimie est de découvrir la constitution des corps, de déterminer le groupement et les relations mutuelles des atomes, de définir, par conséquent, le rôle que joue chacun d'eux à l'égard de ses voisins. Et si, parmi ces atomes, il en est qui n'aient pas épuisé leur capacité de combinaison, il faut les distinguer des autres, et les marquer d'un signe caractéristique. Cela sera d'un grand secours pour l'intelligence des formules de constitution et pour l'interprétation des réactions chimiques, car il ne faut pas oublier que les propriétés des corps sont fonction de leur constitution. Je prends des exemples.

Voilà deux corps isomères, le cyanure de méthyle et la méthylcarbylamine de M. A. Gautier. Leur composition est exprimée par la formule C^2H^3Az, qui ne m'apprend rien sur les causes de leur isomérie. Celle-ci est interprétée d'une manière très-satisfaisante par les formules rationnelles proposées par M. Gautier.

$$\overset{\prime\prime\prime}{Az} \equiv \overset{IV}{C} - CH^3 \qquad\qquad \overset{\prime\prime\prime}{Az} \begin{matrix} \diagup\!\!\diagup \overset{\prime\prime}{C} \\ \diagdown CH^3 \end{matrix}$$

Cyanure de méthyle. Méthylcarbylamine.

La première représente une combinaison du cyanogène. L'azote trivalent épuise sa capacité de combinaison en échangeant trois unités de saturation avec un atome de carbone quadrivalent. Le groupe (CAz) est donc univalent, car le carbone n'y est pas saturé. C'est le cyanogène : il peut fixer du méthyle par son carbone non saturé. La méthylcarbylamine est une base, une ammoniaque composée qui renferme de l'azote trivalent. Celui-ci échange une unité de saturation avec un groupe méthyle ; il en échange deux avec un atome de carbone qui prend ici la place de deux atomes d'hydrogène. De fait, on pourrait dire que la méthylcarbylamine est de la méthylamine dont deux atomes d'hydrogène sont remplacés par un atome de carbone bivalent. Le mot méthylcarbylamine dit bien cela.

Ai-je besoin d'ajouter que ceci n'est pas une simple vue théorique, mais que les formules précédentes interprètent des réactions et ne sont en quelque sorte que la représentation abrégée et commode de ces réactions-là [1] ?

Nous dirons donc que le carbone est contenu dans les deux composés isomériques dont il s'agit sous deux formes différentes, quadrivalent dans le cyanure de méthyle, bivalent dans

1. Le carbone est uni au carbone dans le cyanure de méthyle. Aussi ce corps donne-t-il, par l'action de la potasse, de l'acide acétique où le carbone est uni au carbone.

$$\begin{matrix} CH^3 \\ |\\ CAz \end{matrix} + 2H^2O = \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO^2H \end{matrix} + AzH^3$$

Cyanure de méthyle. Acide acétique.

Les 2 atomes de carbone sont unis à l'azote dans la méthylcarbylamine, et par conséquent séparés l'un de l'autre. Aussi vont-ils se séparer par l'action de la potasse, l'un restant uni à l'azote à l'état de méthylamine, l'autre donnant de l'acide formique.

$$Az \begin{matrix} \diagup\!\!\diagup \overset{\prime\prime}{C} \\ \diagdown CH^3 \end{matrix} + 2H^2O = Az \begin{matrix} \diagup CH^3 \\ \diagdown H^2 \end{matrix} + H.CO^2H$$

Méthylcarbylamine. Méthylamine. Acide formique.

la méthylcarbylamine, saturé dans le premier, si l'on veut, non saturé dans le second. Et cela est utile à noter, puisque cette notation sert à représenter la constitution des corps, c'est-à-dire les relations réciproques entre les atomes, et à interpréter les réactions qui en dépendent.

Ajoutons un dernier exemple aux précédents que nous avons choisis entre beaucoup d'autres.

L'urée est une amide, c'est-à-dire un dérivé de l'ammoniaque, et les deux atomes d'azote qu'elle renferme ont la même valeur et sont unis au même atome de carbone; séparés l'un de l'autre, ils sont trivalents l'un et l'autre. L'isomère de l'urée, l'isocyanate d'ammonium, renferme l'azote sous deux états ; un atome est trivalent, c'est celui qui est uni au groupe carbonyle ; le second est quintivalent, c'est celui qui constitue avec quatre atomes d'hydrogène le groupe ammonium. Les formules suivantes représentent donc la constitution de ces corps qui peuvent se transformer l'un dans l'autre.

$$O = \overset{IV}{C} \begin{cases} \overset{III}{Az}H^2 \\ \overset{III}{Az}H^2 \end{cases} \qquad \overset{III}{Az} \begin{cases} CO \\ \overset{V}{Az}H^4 \end{cases}$$

Urée. Isocyanate d'ammonium.

Dans ce cas, c'est précisément un changement dans l'état de saturation de l'azote qui détermine et qui explique la transformation de l'isocyanate d'ammonium en urée, et la transformation de l'urée en isocyanate d'ammonium.

III

Qu'avons-nous voulu prouver dans ce qui précède? Nous avons cherché à établir que l'atomicité n'est pas plus immuable que l'affinité elle-même, que c'est une propriété relative des atomes. Elle varie, en effet, pour un seul et même élément dans les combinaisons diverses qu'il peut former avec d'autres éléments, suivant la nature de ces derniers, et dans les combinaisons qu'il peut former avec le même corps simple, suivant l'état de saturation du composé que l'on considère. Elle varie aussi suivant la température, car tout le monde sait que, pour cer-

tains éléments, certaines formes de combinaison ne peuvent subsister qu'entre certaines limites de température.

Ces variations dans la capacité de combinaison des atomes sont évidemment liées à leur nature intime, à leur manière d'être. Elles dépendent probablement de leurs modes de mouvement. Lorsque deux atomes hétérogènes arrivent dans leurs sphères d'action réciproques, ils ne peuvent s'unir sans que leurs mouvements se coordonnent : il faut qu'il y ait une accommodation, et cette accommodation est mutuelle. Elle va déterminer la forme de la combinaison et aussi la forme et l'étendue de la nouvelle molécule dans l'espace. Voilà pourquoi la capacité de combinaison ou de saturation d'un atome donné n'est qu'une propriété relative : elle ne saurait être la même à l'égard des atomes de tous les éléments, car chacun de ces derniers a son individualité propre, ses mouvements propres, et ceux-ci ont besoin de se coordonner avec ceux de l'atome qui entre en combinaison. Les propriétés fondamentales de l'un, énergie chimique et capacité de combinaison, sont influencées par les propriétés de l'autre et le seront d'une manière différente suivant la nature de celui-ci.

Nous dirons, en second lieu, que dans les combinaisons multiples que forme un élément avec un autre, l'état de saturation du premier varie. C'est là un fait que la loi des proportions multiples nous apprend. Nous savons que l'affinité d'un élément pour un autre s'épuise par degrés; et ce sont précisément ces degrés qui marquent l'état de saturation du premier. A cet égard la théorie de l'atomicité n'est donc que l'expression renouvelée et rajeunie de la loi des proportions multiples, ainsi que nous l'avons fait remarquer il y a treize ans [1]. Est-ce à dire que les deux conceptions soient identiques, et que la première ne marque aucun progrès sur l'autre et soit par conséquent superflue? Une telle opinion n'est pas soutenable. Quelle différence entre cette notion des proportions multiples qui n'est que l'expression directe d'un fait expérimental et cette théorie raisonnée qui consiste à rechercher pour chaque corps simple les formes de combinaison qui le caractérisent, à comparer les éléments entre eux, sous ce rapport, à attribuer à chacun d'eux une capacité de saturation qui peut varier d'un composé à un autre, mais qui est parfaitement

1. *Leçons de Philosophie chimique*, page 221.

définie dans un composé donné, à rechercher comment cette propriété intervient dans la constitution des combinaisons chimiques, comment chaque atome épuise, en s'unissant à d'autres atomes, différents *ou de même nature*, la capacité de combinaison dont il est doué, et à se servir de toutes ces données pour établir les rapports probables qui existent entre les atomes dans les combinaisons et, par conséquent, pour construire l'édifice moléculaire. Ce dernier point est tellement important qu'il nous paraît indispensable d'y revenir. Mais avant de terminer la discussion qui nous occupe, nous avons à nous expliquer sur un point délicat. Des éléments dont le degré de saturation ne varie pas, tels que l'hydrogène et, dans une certaine mesure, les métaux alcalins, sont très-faciles à caractériser. Ceux-là sont univalents. Il n'en est pas de même pour ceux qui forment des composés multiples. Dirons-nous que le phosphore et l'azote sont des éléments trivalents? Ils le sont dans leurs combinaisons les plus nombreuses et les plus stables. Dans d'autres ils sont quintivalents. Il en est ainsi de l'azote dans le sel ammoniac, où il est uni à 5 éléments univalents, 4 d'hydrogène et 1 de chlore. Et l'ammoniaque peut s'unir à l'acide chlorhydrique précisément parce que l'azote qu'elle renferme n'est pas saturé d'une manière absolue. Il l'est à l'égard de l'hydrogène; il ne l'est pas à l'égard de l'acide chlorhydrique.

La même difficulté se présente pour le phosphore, l'arsenic, l'antimoine (voir page 166). On a soutenu tantôt que ces éléments sont trivalents, tantôt qu'ils sont quintivalents. Laissant de côté la question de savoir ce qu'ils sont par eux-mêmes d'une manière absolue, nous dirons qu'ils jouent le rôle d'éléments trivalents dans un ordre de composés et que dans d'autres composés ils jouent le rôle d'éléments quintivalents. Cela suffit non-seulement pour déterminer la structure atomique de ces composés et de ceux qui en dérivent, tels que les acides de l'azote, du phosphore et de l'arsenic[1], mais encore pour

1. Les exemples suivants sont bien faits pour montrer l'utilité pratique de ces considérations sur l'atomicité. Voici les formules qui représentent la composition des deux séries de combinaisons mentionnées dans le texte.

$\overset{'''}{Az}H^3$ Ammoniaque.	$\overset{'''}{Ph}H^3$ Hydrogène phosphoré.	$\overset{'''}{As}H^3$ Hydrogène arsénié.
»	$\overset{'''}{Ph}Cl^3$ Trichlorure de phosphore.	$\overset{'''}{As}Cl^3$ Chlorure d'arsenic.

interpréter le mode de formation et les réactions de tous ces corps, et c'est là le point essentiel.

On voit par ce qui précède que l'on rencontrerait de sérieuses difficultés si l'on voulait assigner à chaque élément une capacité de saturation déterminée, une atomicité fixe. Pour un certain nombre d'éléments polyatomiques on serait embarrassé de choisir, car il est quelquefois difficile de marquer le terme de la saturation. Rien n'est plus facile pour l'hydrogène, l'oxy-

$\overset{'''}{Az}(OH)^3$ Acide azoteux normal.	$\overset{'''}{Ph}(OH)^3$ Acide phosphoreux.	$\overset{'''}{As}(OH)^3$ Acide arsénieux normal (inconnu).
$\overset{'''}{Az}\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix}$ Acide azoteux (premier anhydride azoteux).	»	
$O\begin{matrix}\nearrow \overset{'''}{Az}=O\\ \searrow Az=O\end{matrix}$ Anhydride azoteux.	»	$O\begin{matrix}\nearrow \overset{'''}{As}=O\\ \searrow As=O\end{matrix}$ Anhydride arsénieux.
$\overset{v}{Az}H^4Cl$ Chlorure d'ammonium.	$\overset{v}{Ph}H^4I$ Iodure de phosphonium.	$\overset{v}{As}Me^4I$ Iodure de tétraméthylarsonium.
»	$\overset{v}{Ph}Cl^5$ Perchlorure de phosphore.	$\overset{v}{As}MeCl^4$ Tétrachlorure de monométhylarsine.
$\overset{v}{Az}(OH)^5$ Hydrate azotique normal (inconnu).	$\overset{v}{Ph}(OH)^5$ Hydrate phosphorique normal (inconnu).	$\overset{v}{As}(OH)^5$ Hydrate arsénique normal (inconnu).
$O = \overset{v}{Az}(OH)^3$ Acide orthoazotique (inconnu).	$O = \overset{v}{Ph}(OH)^3$ Acide orthophosphorique (premier anhydride).	$O = \overset{v}{As}(OH)^3$ Acide orthoarsénique (premier anhydride).
$O = \overset{v}{Az}(O^3\overset{'''}{Bi})$ Sous-azotate de bismuth (orthoazotate).	$O = \overset{v}{Ph}(OH)^2$ $O<$ $O = Ph(OH)^2$ Acide pyrophosphorique (2me anhydride).	$O = \overset{v}{As}(OH)^2$ $O<$ $O = As(OH)^2$ Acide pyro-arsénique.
$\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\geqq \overset{v}{Az}(OH)$ Acide azotique.	$\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\geqq \overset{v}{Ph}(OH)$ Acide métaphosphorique (3me anhydride).	$\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\geqq \overset{v}{As}(OH)$ Acide métarsénique.
$O\begin{matrix}\nearrow \overset{v}{Az}O^2\\ \searrow AzO^2\end{matrix}$ Anhydride azotique.	$O\begin{matrix}\nearrow \overset{v}{Ph}O^2\\ \searrow PhO^2\end{matrix}$ Anhydride phosphorique.	$O\begin{matrix}\nearrow \overset{v}{As}O^2\\ \searrow AsO^2\end{matrix}$ Anhydride arsénique.

On voit clairement ici où conduit l'application des principes énoncés dans le texte (p. 176). Sans nous préoccuper de la question de savoir quelle est la capacité de saturation absolue des atomes d'azote, de phos-

gène, le bore, le silicium, et un grand nombre de métaux. L'hydrogène, les métaux alcalins, l'argent, peuvent être qualifiés d'univalents; les alcalino-terreux, le magnésium, le zinc, le cuivre, etc., sont bivalents. D'autres éléments, au contraire, échappent à cette appréciation et ne sauraient être caractérisés par le degré de leur atomicité, par la raison que celle-ci varie suivant le degré et la nature des combinaisons que l'on considère.

Les chimistes qui pensent que l'atomicité est une propriété

phore et d'arsenic (et l'on voit bien qu'elle est relative), nous marquons simplement celle qu'ils manifestent dans une série de composés et nous profitons de cette donnée pour établir les rapports de saturation entre les atomes et pour nous rendre compte, jusqu'à un certain point, de la structure des molécules. Elle est très-simple pour les composés hydrogénés et chlorés; elle ne laisse pas que d'être assez compliquée pour certains dérivés oxygénés. Mais on est frappé de la clarté que la notation qui découle des considérations sur l'atomicité, répand non-seulement sur la constitution, mais encore sur le mode de formation et sur les propriétés de ces acides. Prenons un seul exemple, le plus compliqué.

En chauffant modérément l'acide phosphorique ordinaire ou orthophosphorique, on le convertit en acide pyrophosphorique Or, l'analyse de l'acide pyrophosphorique et des pyrophosphates montre que cet acide ne diffère de l'orthophosphorique que par demi-molécule d'eau. Il a donc fallu que deux molécules d'acide concourent pour la formation d'une molécule d'eau, et les restes de ces deux molécules demeurent unis par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène qui suffit pour saturer le phosphore des deux molécules. Ceci est exprimé par l'équation suivante :

$$\overset{\text{v}}{\mathrm{O=Ph}}\begin{cases}\mathrm{OH}\\\mathrm{OH}\\\mathrm{OH}\end{cases} + \begin{matrix}\mathrm{OH}\\\mathrm{OH}\\\mathrm{OH}\end{matrix}\Big\rangle\overset{\text{v}}{\mathrm{Ph}}\mathrm{=O} = \mathrm{H^2O} + \mathrm{O=}\overset{\text{v}}{\mathrm{Ph}}\begin{cases}\mathrm{OH}\\\mathrm{OH}\end{cases}\begin{matrix}\mathrm{HO}\\\mathrm{HO}\end{matrix}\Big\rangle\overset{\text{v}}{\mathrm{Ph}}\mathrm{=O} \quad (\text{les deux Ph unis par O})$$

Acide orthophosphorique. Acide orthophosphorique. Acide pyrophosphorique.

La molécule de l'acide pyrophosphorique est donc plus compliquée que celle de l'acide phosphorique, et l'on voit qu'il doit être quadribasique, car il renferme 4 at. d'hydrogène basique. Ainsi la constitution, le mode de génération, les propriétés fondamentales de l'acide pyrophosphorique sont clairement indiqués par la formule

$$\mathrm{O=}\overset{\text{v}}{\mathrm{Ph}}\begin{cases}\mathrm{OH}\\\mathrm{OH}\end{cases}\begin{matrix}\mathrm{HO}\\\mathrm{HO}\end{matrix}\Big\rangle\overset{\text{v}}{\mathrm{Ph}}\mathrm{=O} \quad (\text{les deux Ph unis par O})$$

Les formules des acides phosphorique, pyrophosphorique, phosphoreux, sont fondées sur les considérations relatives à l'atomicité ou valence des atomes de phosphore et d'oxygène. Je le demande, que nous aurait appris sur la structure atomique de toutes ces molécules la loi des proportions multiples telle qu'on l'énonçait autrefois? C'est donc avec raison que nous avons dit qu'il a fallu renouveler et rajeunir cette loi pour en faire sortir tout cela.

fixe des atomes aussi invariable que leurs poids relatifs, se laissent guider par d'autres considérations. Ils choisissent certaines formes de combinaison, certains types qui, plus stables ou plus importants que d'autres, leur paraissent caractéristiques pour un élément donné, et propres à fixer son atomicité. Ainsi, pour les corps de la famille de l'azote, on a considéré comme caractéristique le type AX^3 ; l'azote et ses congénères ont donc été envisagés comme trivalents. Mais ici une difficulté se présente. On sait que les corps simples dont il s'agit, possèdent une grande tendance à former des composés plus compliqués appartenant au type AX^5. Quel rôle peuvent ils jouer dans ces derniers composés? Ils sont, dit-on, trivalents comme dans les autres. En effet, on a admis que les composés AX^5 ne sont pas de véritables combinaisons atomiques dans lesquelles tous les atomes sont unis de manière à former une seule molécule : ils sont divisés en quelque sorte en deux camps, ils forment deux molécules distinctes combinées entre elles. $AX^5 = AX^3 + X^2$. De là deux sortes de combinaisons : les combinaisons atomiques, dont la molécule forme deux volumes de vapeur, et les combinaisons moléculaires, dans lesquelles une molécule est ajoutée à une autre molécule, et qui, lorsqu'elles prennent la forme gazeuse, vont occuper 4 volumes de vapeur. Il en est ainsi pour le perchlorure de phosphore, pour l'iodhydrate d'hydrogène phosphoré, pour le sel ammoniac, etc. On a déjà refuté cette manière de voir. Les combinaisons dont il s'agit sont de vrais composés chimiques, seulement ils se dissocient et se décomposent lorsqu'on les chauffe (page 80 et suiv.).

Il me paraît difficile d'admettre qu'un composé chimique proprement dit soit formé par la juxtaposition pure et simple de deux molécules, qui se seraient attirées comme telles et qui conserveraient une sorte d'individualité, après avoir contracté cette union. Pourquoi l'ammoniaque attire-t-elle l'acide chlorhydrique? par la raison que l'azote qu'elle renferme n'est pas saturé. Et ici il faut s'entendre. On admet que le sel ammoniac AzH^4Cl rentre dans le type AzX^5 et l'on suppose généralement et implicitement que le chlore et les quatre atomes d'hydrogène sont unis individuellement à l'azote quintivalent. Mais le chlore peut-il abdiquer ainsi son affinité pour l'hydrogène, pour se porter sur l'azote qui l'attire peu? Il y a là une difficulté qui a été soulevée depuis longtemps par M. Chevreul

et qui semble aggravée par les considérations thermiques. La séparation du chlore et de l'hydrogène doit donner lieu à une absorption considérable de chaleur; l'union du chlore et de l'azote ne peut produire qu'un faible dégagement de chaleur. Le résultat thermique de la réaction devrait donc être négatif et la formation du sel ammoniac devrait donner lieu à une absorption de chaleur. C'est le contraire qui a lieu. Il y a là une difficulté qui disparaît, si l'on admet que dans le chlorure d'ammonium l'affinité du chlore pour l'hydrogène est satisfaite, non pas par son union avec un certain atome d'hydrogène, mais par l'attraction qu'il exerce sur tous les atomes d'hydrogène dans la sphère desquels il est maintenant placé.

L'ammoniaque se combine, à froid, avec l'acide chlorhydrique par la raison que des restes d'énergie ou d'affinité résident dans l'azote et, qui sait? dans le chlore. Par le fait de cette combinaison, un nouvel état d'équilibre s'établit entre *tous les éléments*, de façon que les affinités ou les attractions atomiques rayonnent, en quelque sorte, entre les atomes d'azote, d'hydrogène, de chlore. Voilà le jeu de l'affinité.

Les atomes d'hydrogène et de chlore se sont unis avec un fort dégagement de chaleur et semblent avoir épuisé leur affinité réciproque, et pourtant, lorsque la molécule d'acide chlorhydrique arrive dans la sphère d'action de la molécule d'ammoniaque, il se produit un nouveau dégagement de chaleur. Voici pourquoi : l'une et l'autre molécule, libres dans leurs mouvements avant la combinaison, ne le seront plus après : elles sont enchaînées l'une à l'autre et exécuteront leurs mouvements moléculaires et intra-moléculaires, avec une certaine intensité et selon un mode déterminé, comme un seul système ayant un centre de gravité unique. Par le fait de la combinaison il y a donc, au total, perte d'énergie, et dans ce cas, comme dans d'autres, l'effet total peut être une résultante de plusieurs phénomènes concomitants, et qui se superposent, savoir : la variation de l'énergie moléculaire, la variation de l'énergie atomique. Voilà la cause du dégagement de chaleur.

L'ammoniaque peut s'unir à l'acide chlorhydrique, par la raison que les atomes d'azote sont ainsi faits, ou, si l'on veut, sont animés de mouvements tels qu'ils peuvent admettre dans leur système, non-seulemeut trois atomes d'hydrogène, mais un quatrième atome d'hydrogène et un atome de chlore, et que les mouvements de ces cinq atomes peuvent se coor-

donner avec ceux de l'azote, dans un nouveau système ayant une certaine forme et une certaine étendue dans l'espace. Voilà le fait de l'atomicité.

Nous dirons donc que l'acide chlorhydrique peut s'unir à l'ammoniaque pour deux raisons : premièrement, parce que les atomes qui s'unissent sont en possession de restes d'affinité; en second lieu, parce que les atomes d'azote peuvent *admettre* dans leur sphère d'action un quatrième atome d'hydrogène et un atome de chlore.

On voit clairement, par cet exemple, la différence qui existe entre les deux notions. On voit aussi que nous faisons remonter à un état particulier, à une propriété fondamentale d'un des atomes que renferme l'ammoniaque, la faculté que possède celle-ci d'attirer l'acide chlorhydrique. Et cela est logique. En admettant l'existence des atomes, nous faisons une hypothèse : il faut la concevoir aussi large que possible, de façon à en faire découler tous les faits et rendre inutiles la création et l'emploi d'hypothèses secondaires. Les molécules chimiques sont formées par des atomes qui s'attirent. Voilà l'hypothèse. Je sais bien que les atomes sont invisibles et insaisissables, et je ne crois pas que la preuve directe de leur existence et de leur attraction mutuelle puisse jamais être fournie. Mais cette attraction atomique n'est qu'une forme de l'attraction universelle, et, comme hypothèse, aussi légitime qu'elle. Pourquoi greffer sur cette hypothèse une seconde, celle d'une attraction spéciale qu'exercerait, dans une combinaison toute faite, une molécule sur une autre? Il nous paraît plus probable que ces combinaisons dites moléculaires ne diffèrent pas d'une manière essentielle des combinaisons atomiques, et que c'est dans les propriétés des atomes eux-mêmes qu'il faut en trouver la raison d'être.

IV

Il convient de placer ici quelques développements au sujet des combinaisons dites moléculaires.

J'introduis du chlorure de calcium dans l'eau et j'observe un dégagement de chaleur qui indique une action chimique; c'est une combinaison qui s'est effectuée, et la molécule du chlorure de calcium qui nous paraît complétement saturée a pour-

tant attiré une ou plusieurs molécules d'eau. A mon sens, ce ne sont pas les molécules elles-mêmes du chlorure de calcium et de l'eau qui ont déterminé cette action chimique, ce sont les atomes que renferment ces molécules qui n'étaient pas saturés, ou, en d'autres termes, qui ont conservé un reste d'énergie et une capacité de saturation qui n'était pas entièrement épuisée. Dès lors ils ont pu exercer les uns sur les autres une action faible sans doute, mais suffisante pour déterminer une action chimique. Selon nous, c'est donc une combinaison atomique qui s'est formée là et qui a donné lieu à un dégagement de chaleur. Cette chaleur ne proviendrait pas uniquement d'une perte de force vive dans les mouvements moléculaires, perte qui donne lieu ordinairement à des changements physiques, mais aussi d'une perte de force vive dans les mouvements intra-moléculaires. c'est-à-dire dans les mouvements atomiques, laquelle perte est la conséquence et le témoin d'actions chimiques.

Mais, dira-t-on, cette conception suppose que les molécules que nous considérons comme complètes ne le sont pas et que les atomes que nous supposons satisfaits et saturés conservent un reste d'énergie. C'est en effet ce qu'il faut admettre, car l'expérience nous apprend qu'il est bien difficile de fixer pour un élément, et surtout pour un élément polyatomique, les limites absolues de la saturation. Les partisans de l'atomicité absolue se jettent dans de grandes difficultés en voulant caractériser les éléments par l'atomicité qui est marquée par la limite de la saturation, l'atomicité maximum. Cette limite n'est pas absolue, elle varie suivant les conditions où se trouve placé l'élément et suivant les combinaisons que l'on considère.

Le manganèse et le plomb sont-ils saturés dans leurs bichlorures? Cela n'est pas probable; car il y a lieu de croire qu'il existe des tétrachlorures très-instables, il est vrai, et qui n'existent qu'en solution éthérée (Nicklès), mais dont l'existence éphémère prouve néanmoins que les atomes de manganèse et de plomb peuvent fixer plus de 2 atomes de chlore.

On le voit, il est impossible de tracer avec certitude, pour certains éléments du moins, les limites de la saturation, et l'on ne fait pas une hypothèse gratuite en supposant que des composés qui nous paraissent saturés, et où les forces chimiques paraissent épuisées, conservent encore, par quelques-uns de leurs atomes, une énergie suffisante pour déterminer des combinaisons.

Telle est l'idée, ou plutôt l'hypothèse, qu'on peut invoquer pour interpréter l'existence et la raison d'être des combinaisons dites moléculaires. Ainsi, dans le chlorhydrate d'oxyde de méthyle de M. Friedel, il se pourrait, comme nous l'avons déjà fait remarquer, que soit l'oxygène de l'oxyde de méthyle, soit le chlore de l'acide chlorhydrique, furent encore en possession d'un reste d'énergie chimique. L'oxygène pourrait devenir quadrivalent ou le chlore trivalent, la constitution du chlorhydrate d'oxyde de méthyle serait alors représentée par l'une ou l'autre des formules suivantes :

$$\begin{matrix} CH^3 & \overset{IV}{} & Cl \\ CH^3 & >O< & H \end{matrix} \qquad \text{ou} \qquad \begin{matrix} CH^3\text{-}O \\ CH^3\text{-}\overset{\vert}{Cl}\text{-}H \end{matrix}$$

Des considérations analogues peuvent être invoquées lorsqu'on veut se rendre compte de l'existence d'un grand nombre de combinaisons complexes, sels doubles, composés divers renfermant de l'eau de cristallisation. La force chimique est évidemment en jeu dans la formation de ces combinaisons, car elles se font en proportions définies et avec dégagement de chaleur. Mais, d'un autre côté, les chimistes ont toujours pensé qu'il s'agit là d'un genre particulier de composés chimiques. La force qui fixe l'eau de cristallisation sur le sulfate de cuivre, est peut-être la même que celle qui met en conflit l'acide sulfurique et l'oxyde de cuivre et qui maintient les éléments du sulfate, mais on avouera qu'elle agit à des degrés très-divers. De fait, dans beaucoup d'actions chimiques où l'affinité s'épuise par degrés, cette différence dans l'intensité des forces est manifeste. Dans le perchlorure et dans le perbromure de phosphore, 2 atomes de chlore et de brome sont retenus plus faiblement que les trois autres. Mais lorsque le perchlorure de phosphore se combine au chlorure d'iode ou que le proto-chlorure fixe 4 ou même 8 atomes de brome, combien la force qui donne naissance à ces combinaisons fragiles doit-elle être plus faible que celle qui est en jeu lorsque le phosphore s'unit à 3 atomes de chlore ou de brome. Il faut en dire autant de la force qui porte le brome à se combiner avec l'éther pour former le composé cristallisé signalé par M. Schützenberger. Nous pensons qu'elle réside dans les atomes eux-mêmes et la première idée qui se présente consiste à l'attribuer dans les composés du phosphore dont il vient d'être question, au phosphore qui peut conserver dans le chlorure ou bromure PhX^5 un reste d'éner-

gie capable de fixer de nouveaux atomes et de développer, si l'expression était permise, des atomicités supplémentaires. Mais, si l'on considère d'un autre côté que les composés découverts par M. Prinvault renferment à la fois du phosphore, du chlore et du brome, il ne paraît pas improbable que l'intervention d'un troisième élément soit nécessaire pour maintenir l'équilibre dans ces molécules complexes et peu stables. Une des hypothèses que l'on peut invoquer, pour faire rentrer tous ces faits dans la théorie de l'atomicité, consiste donc à attribuer au brome et à l'iode des atomicités supplémentaires qui se développent, en quelque sorte, pour unir tous les atomes dans les composés dont il s'agit [1].

Dans cet ordre d'idées il nous reste à considérer deux séries de faits importants, savoir : l'existence des sels doubles et celle des composés renfermant de l'eau de cristallisation. Peut-on les faire rentrer dans la théorie de l'atomicité selon les principes que nous venons d'exposer pour les combinai-

1. Ainsi on pourrait représenter par les formules suivantes la constitution des composés $PhCl^6I$ et $PhCl^3Br^4$

$$Ph\begin{cases} Cl^4 \\ \overset{'''}{I}=Cl^2 \end{cases}$$

$$\overset{v}{Ph}\begin{cases} \overset{'''}{Br}=Br^2 \\ -Br \\ Cl^3 \end{cases}$$

Les formules analogues à la dernière où figurent plusieurs atomes de brome trivalent expliqueraient la constitution du composé, $PhCl^3Br^4$. Ces formules paraîtront improbables à quelques personnes : je les donne comme de pures hypothèses ; mais je demande la permission de faire observer qu'il s'agit là de composés solides, peu stables, de cristaux, et que la force qui agit pour la formation de ces derniers est peut-être en jeu dans ces agrégations d'atomes ($-I=Cl^2, -\overset{'''}{Br}=Br^2$). Je sais que nous sommes là sur un terrain semé d'hypothèses. J'accorde, d'un autre côté, que des formules de ce genre sont faciles à construire et que la notion de l'atomicité, ainsi étendue aux combinaisons moléculaires, est très-élastique. On pourrait exiger davantage. Les faits que nous discutons en ce moment devraient en découler comme des conséquences nécessaires, comme la constitution des combinaisons du carbone et l'interprétation de leurs nombreuses isoméries découlent comme une conséquence nécessaire de la notion du carbone quadrivalent. Il faut avouer qu'il n'en est pas ainsi dans le cas présent. J'ai néanmoins donné les formules précédentes, car il m'a semblé que l'idée qui consiste à faire remonter aux atomes eux-mêmes toutes les manifestations de la force chimique est digne d'attention. C'est un jalon posé en attendant qu'on découvre une hypothèse plus générale qui permette la coordination raisonnée et la représentation exacte de toutes les forces qui sont en jeu dans l'intimité de la matière, énergie chimique, atomicité, cohésion, force de cristallisation, force de dissolution.

sons « moléculaires » du phosphore? Cela n'est pas impossible. Prenons d'abord pour exemple le chlorure double de platine et de potassium. Le chlorure $PtCl^4$ marque la limite de saturation du platine pour le chlore : le platine y est quadrivalent. Mais on peut admettre qu'il n'y est pas saturé. Si 1 atome de platine ne peut s'unir à 6 atomes de chlore (comme fait l'osmium dans $OsCl^6$), il peut s'unir à 5 atomes de chlore et à 1 de potassium et former le chlorure double

$$\begin{matrix} Cl \\ K \end{matrix} > \overset{vi}{Pt} \begin{matrix} / Cl \\ < Cl \\ < Cl \\ \backslash Cl \end{matrix}$$

où il joue le rôle d'élément hexatomique ou sexvalent. Là, il n'y a aucune difficulté et nous constatons un fait analogue à celui que nous avons remarqué pour l'ammoniaque et d'autres composés, savoir : qu'un atome d'azote ne peut s'unir à 5 atomes d'hydrogène, mais qu'il s'unit à 4 atomes d'hydrogène et à 1 atome de chlore. Les considérations que nous avons présentées sur l'équilibre moléculaire dans le sel ammoniac, s'appliquent encore ici.

Les sels doubles renferment ordinairement un ou plusieurs métaux polyatomiques ; en tout cas, ils renferment des éléments qui sont ou peuvent devenir polyatomiques et échanger ainsi des atomicités supplémentaires avec des éléments semblables d'une seconde molécule saline. (Voir la note 1 dans les additions.)

Quant à l'eau de cristallisation, on pourrait admettre, avec M. Friedel, qu'elle se fixe sur les sels par les atomicités supplémentaires de l'oxygène qui tend à devenir quadrivalent. Mais nous émettons cette hypothèse, dont on trouvera le développement dans la note 2 des additions, avec réserve et nous nous bornons à quelques courtes observations sur ce phénomène de l'eau de cristallisation qui est à la limite des actions physiques et des actions chimiques.

Nous avons admis plus haut que, lorsque le chlorure de calcium se dissout dans l'eau, il se forme une combinaison chimique proprement dite. Ce sel s'unit, en effet, à l'eau avec dégagement de chaleur, la combinaison *demeurant dissoute dans l'eau.* C'est là un phénomène chimique : il est indépendant du fait physique de la cristallisation et du changement

d'état. On sait, en effet, par les expériences ingénieuses de MM. Rüdorff [1] et de Coppet [2] sur la congélation des solutions saturées, que la combinaison avec l'eau de cristallisation, dépassant en quelque sorte l'état solide, persiste dans la dissolution. Mais indépendamment de ce phénomène chimique, qui obéit d'ailleurs comme tous les autres à la loi des proportions définies, il peut y avoir autre chose, savoir : une condition physique, un changement d'état qui intervient, la cristallisation.

La forme cristalline est sans doute liée à la structure atomique, et on doit rappeler à cet égard les travaux ingénieux de M. Gaudin [3]; mais pour que certaines molécules chimiques puissent prendre certaines formes cristallines on conçoit très-bien qu'elles aient besoin d'agréger d'autres molécules, de l'eau par exemple ou de l'alcool, ou de l'éther. Et cette agrégation de molécules doit se faire en proportions définies, la structure physique des cristaux ne comportant que l'intervention d'un nombre de molécules déterminé. C'est l'idée que Berthollet avait appliquée aux combinaisons en général. Les proportions fixes, disait-il, sont déterminées par les conditions physiques d'insolubilité, de changement d'état, de cristallisation. Les proportions fixes, disons-nous, dans ces agrégations de molécules, qui constituent les cristaux, sont commandées par les conditions physiques et les nécessités géométriques de la cristallisation. Les phénomènes qui donnent naissance à ces agrégations moléculaires, sont donc à la fois d'ordre physique et d'ordre chimique, et sont comme la continuation des phénomènes chimiques proprement dits.

V

Les développements qui précèdent fixent le sens que nous attachons à la notion de l'atomicité. Il manquerait un trait à notre tableau si nous n'ajoutions que, pour les éléments, les

1. Ann. de Poggendorff, t. 114, p. 63, 1861; t. 116, p. 55, 1862; t. 149.
2. Ann. de chim. et de phys., t. 23, p. 366, 1871; t. 25, p. 502, et t. 26, p. 98, 1872.
3. Ces travaux auraient été plus remarqués et auraient porté plus de fruits, si M. Gaudin, au lieu de se préoccuper exclusivement de l'idée de symétrie dans les molécules, s'était appuyé davantage sur des considérations d'ordre chimique, comme il l'a fait si heureusement et depuis si longtemps à l'occasion de la constitution moléculaire du chlorure de silicium et de la silice.

changements dans la capacité de saturation, c'est-à-dire la progression de l'atomicité, ont lieu le plus souvent d'après deux modes différents, tantôt suivant la série des nombres pairs, tantôt suivant la série des nombres impairs. Sans énumérer tous les corps simples, nous citerons à cet égard les exemples les plus frappants.

ÉLÉMENTS D'ATOMICITÉ PAIRE.

La progression des atomicités a lieu d'après les nombres pairs chez les éléments appartenant aux groupes suivants :

1° Groupe de l'oxygène.	L'oxygène est bivalent. Le soufre, le sélénium, le tellure, sont bivalents, quadrivalents, sexvalents.
2° Groupe du carbone.	Le carbone, le silicium, le titane, le zirconium, l'étain, sont quadrivalents, ou divalents et quadrivalents.
3° Groupes des métaux d'atomicité paire.	Calcium, magnésium, zinc, fer, manganèse : bivalents, quadrivalents. Chrome, molybdène, tungstène: bivalents, quadrivalents, sexvalents. Platine, palladium, etc. : bivalents, quadrivalents, sexvalents, octovalents.

ÉLÉMENTS D'ATOMICITÉ IMPAIRE.

La progression des atomicités a lieu suivant les nombres impairs chez les éléments appartenant aux groupes ci-après :

1° Groupe de l'hydrogène.	Hydrogène, métaux alcalins, argent, or, thallium : univalents, trivalents.
2° Groupe du chlore.	Chlore, brome, iode : univalents, trivalents, quintivalents, septivalents. Bore : trivalent.
3° Groupe de l'azote.	Azote, phosphore, arsenic : trivalents, quintivalents. Vanadium, antimoine, bismuth, niobium, tantale : trivalents, quintivalents.

Cette distinction entre les éléments d'atomicité paire et les éléments d'atomicité impaire n'est pas sans importance, au moins pour quelques-uns. Pourquoi, parmi tant de combinaisons de carbone et d'hydrogène, n'en connaît-on aucune qui renferme un nombre impair d'atomes d'hydrogène? C'est parce que le carbone est d'atomicité paire et que la valence de ses atomes dans les combinaisons est exprimée par les nombrse

2 et 4, jamais par les nombres 1 et 3. Il en est ainsi pour le carbone et sans doute pour d'autres éléments, mais il faut ajouter que cette règle souffre des exceptions.

L'azote, univalent dans le protoxyde $\begin{matrix}Az\\Az\end{matrix}>O$, est bivalent dans dans le bioxyde AzO.

Le chlore, quadrivalent dans le peroxyde ClO^2, est quintivalent dans l'acide chlorique $ClO^2(OH)$.

Le manganèse, bivalent dans $MnCl^2$ et dans MnO, sexvalent dans le manganate de potassium $MnO^2(OK)^2$, est septivalent dans le permanganate $MnO^3(OK)$.

Le tungstène, quintivalent dans le pentachlorure WCl^5, est sexvalent dans l'hexachlorure WCl^6.

L'uranium, bivalent dans le dichlorure UCl^2, est trivalent dans le chlorure d'uranyle UOCl, quintivalent dans le pentachlorure UCl^5.

Le vanadium, trivalent dans le trichlorure $VaCl^3$, est quadrivalent dans le dichlorure de vanadyle $VaOCl^2$, et quintivalent dans le trichlorure de vanadyle $VaOCl^3$.

La considération par laquelle nous terminons ce chapitre, savoir la progression des atomicités, nous ramène au point de départ de tous ces développements, savoir : les proportions multiples. Elles sont à la base des considérations sur l'atomicité, et ce sont les mêmes faits qui avaient guidé autrefois Dalton dans l'énoncé de sa loi, qui nous conduisent aujourd'hui à admettre pour les éléments des valeurs de combinaison différentes suivant la forme des composés qui les renferment. La notion de l'atomicité découle donc de l'interprétation directe des faits. Elle repose sur un fondement solide. A son tour, elle permet de rapprocher, d'interpréter et même de prévoir un très-grand nombre de faits. Elle est donc utile parce qu'elle est féconde, et nous la retiendrons jusqu'au moment où elle pourra se résoudre dans une notion plus générale et qui permette d'embrasser un plus grand nombre de faits

CHAPITRE III

CONSTITUTION DES CORPS DÉDUITE DE LA THÉORIE DE L'ATOMICITÉ.

I

Nous avons essayé de définir dans les pages précédentes la notion de l'atomicité ou de la valence des atomes. Il nous reste à faire voir que cette notion est au fond de toutes les théories partielles que les chimistes ont agitées depuis 50 ans, et, en particulier, à démontrer qu'elle rend compte des propriétés de ces groupes d'atomes que l'on a nommés radicaux et qui ont joué un si grand rôle dans les doctrines relatives à la constitution des composés chimiques. Il fut un temps où l'on pouvait se borner à la considération des radicaux : dans la langue écrite des formules, on se contentait de les représenter par des expressions distinctes, qu'on isolait des autres éléments. On est allé plus loin aujourd'hui. Grâce aux indications fournies par les idées relatives à la saturation des atomes les uns par les autres, c'est-à-dire par la théorie de l'atomicité, on est parvenu à résoudre ces radicaux, à découvrir leur mode de génération et leur structure, et à déterminer d'une façon plausible les connexions qui existent entre les atomes dans les combinaisons. C'est la voie dans laquelle la chimie est entrée récemment, et combien ont été rapides les progrès accomplis dans cette direction depuis une vingtaine d'années ! que d'obscurités dissipées dans ce problème ardu de la structure intime

des molécules chimiques, problème que Gerhardt avait déclaré inabordable ! enfin quelle lumière répandue sur cette question de l'isomérie qui a pris une si grande place dans la chimie ! Il faut montrer tout cela en terminant.

Les types de Gerhardt exprimaient diverses formes de combinaison (page 154) : le type acide chlorhydrique représentait la combinaison de deux éléments univalents; le type eau, l'union d'un atome bivalent avec 2 atomes univalents; le type ammoniaque, la combinaison d'un atome trivalent avec 3 atomes univalents. Ces types n'étaient donc pas choisis au hasard; une idée profonde était à la base de cette conception qui n'a vieilli que dans la forme, mais qui était juste : elle a mis en lumière pour la première fois les différences entre la capacité de combinaison des éléments. Quelle est la raison d'être du type eau? c'est la capacité de combinaison de l'oxygène qui exige pour se saturer deux éléments univalents, alors que le chlore n'en exige qu'un. Un seul atome d'oxygène peut donc fixer non-seulement deux atomes univalents, mais encore des groupes d'atomes auxquels il manque, pour être saturés, un atome univalent et dont la capacité de combinaison est représentée par celle de cet atome univalent. Le nombre de ces combinaisons dans lequel un seul atome d'oxygène fixe deux atomes ou restes univalents, et sert en quelque sorte de lien entre eux, est très-considérable : de là la richesse du type eau. Les mêmes considérations s'appliquent au type ammoniaque, et il est inutile d'y insister. Faisons remarquer seulement que les parenthèses dont se servait Gerhardt, et dont l'usage est encore très-répandu, indiquent que plusieurs éléments ou restes sont unis collectivement à un autre élément, union ou liaison que l'on exprime plus clairement aujourd'hui par des traits qui marquent les échanges d'unités de saturation. Les symboles suivants sont donc équivalents :

Formules typiques.		
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$	=	H-H
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$	=	$\begin{matrix}H\\H\end{matrix}{>}O$ ou H-O-H
$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$	=	$\begin{matrix}H\diagdown\\H-\\H\diagup\end{matrix}Az$

Mais revenons aux restes ou radicaux que nous venons de

mentionner. Nous avons fait remarquer que leur valeur de substitution ou de combinaison est en rapport avec l'état de la saturation des atomes.

Ainsi les radicaux formés de carbone et d'hydrogène dérivent d'hydrocarbures saturés, par la perte de 1, de 2, de 3 atomes, de 4 atomes d'hydrogène, et nous avons vu comment la théorie de l'atomicité rend compte de l'état de saturation des hydrocarbures de la série C^nH^{2n+2} (page 155). Ces considérations peuvent être étendues à tous les composés de la chimie. Leurs molécules pourront être considérées comme saturées lorsque les capacités de combinaison de leurs atomes respectifs se trouveront épuisées. De telles molécules ne peuvent plus s'accroître par fixation directe d'autres atomes : elles ne peuvent se modifier que par substitution. Mais lorsqu'on leur enlève des atomes ou des groupes d'atomes représentant une, deux, trois, quatre, valences ou unités de saturation, les restes acquièrent une capacité de combinaison ou une valeur de substitution correspondante à la perte qu'ils ont subie : ils deviennent, suivant cette perte, radicaux univalents, bivalents, trivalents, quadrivalents. Voici quelques exemples :

Molécules saturées.		Radicaux monoatomiques ou univalents.
Eau H^2O	— H	= $(OH)'$ oxhydryle.
Ammoniaque H^3Az	— H	= $(AzH^2)'$ amidogène.
Méthane CH^4	— H	= $(CH^3)'$ méthyle.
Acide cyanhydrique HAzC	— H	= $(CAz)'$ cyanogène.
Ethane C^2H^6	— H	= $(C^2H^5)'$ éthyle.
Benzine C^6H^6	— H	= $(C^6H^5)'$ phényle.
Alcool C^2H^5-OH	— H	= $(C^2H^5O)'$ oxéthyle.
» C^2H^5-OH	— H	= $(C^2H^4\text{-}OH)'$ hydroxéthylène.
Acide acétique C^2H^3O-OH	— H	= $(C^2H^3O\text{-}O)'$ oxacétyle.
Bromure d'éthylène $C^2H^4Br^2$	— Br	= $(C^2H^4Br)'$ brométhyle.
Chlorure d'antimonyle SbOCl	— Cl	= $(SbO)'$ antimonyle.
Chlorure d'uranyle UrOCl	— Cl	= $(UrO)'$ uranyle.
Acide acétique C^2H^3O-OH	— $(OH)'$	= $(C^2H^3O)'$ acétyle.
Acide benzoïque C^7H^5O-OH	— $(OH)'$	= $(C^7H^5O)'$ benzoyle.
Acide azotique AzO^2-OH	— $(OH)'$	= $(AzO^2)'$ azotyle.
Acide azoteux AzO-OH	— $(OH)'$	= $(AzO)'$ nitrosyle.
Acide glycolique $C^2H^2(OH)'O$-OH	— $(OH)'$	= $(C^2H^2O\text{-}OH)'$ 1er radical univalent de l'acide glycolique.
Acide glycolique $C^2H^2(OH)'O$-OH	— OH	= $(C^2H^2(OH)'O)'$ 2e radical univalent de l'acide glycolique.
Acide borique BO-OH	— OH'	= $(BO)'$ boryle.

Molécules saturées.		Radicaux diatomiques ou bivalents.
Ammoniaque AzH^3	— H^2	= $(AzH)''$ imidogène.
Éthane C^2H^6	— H^2	= $(C^2H^4)''$ éthylène.
Bromure d'éthylène $C^2H^4Br^2$	— Br^2	= $(C^2H^4)''$ éthylène.
Acide carbonique CO^3	— O''	= $(CO)''$ carbonyle (oxyde de carbone).
Chlorure de carbonyle $COCl^2$	— Cl^2	= $(CO)''$ carbonyle (oxyde de carbone).
Benzine C^6H^6	— H^2	= $(C^6H^4)''$ phénylène.
Acide sulfurique $SO^2(OH)^2$	— $2(OH)'$	= $(SO^2)''$ sulfuryle.
Acide oxalique $C^2O^2(OH)^2$	— $2(OH)'$	= $(C^2O^2)''$ oxalyle.
Acide succinique $C^4H^4O^2(OH)^2$	— $2(OH)'$	= $(C^4H^4O^2)''$ succinyle.
Acide glycolique $C^2H^2(OH)O\text{-}OH$	— $2(OH)'$	= $(C^2H^2O)''$ radical bivalent de l'acide glycolique (glycolyle).
Acide malique $C^4H^6O^5$	— H^2	= $(C^4H^4O^4)''$ acides fumarique et maléique.
Alcool propylique C^3H^8O	— H^2	= $(C^3H^6O)''$ alcool allylique.

Molécules saturées.		Radicaux triatomiques ou trivalents
Propane C^3H^8	— H^3	= $(C^3H^5)'''$ glycéryle.
Chlorure de phosphoryle $PhOCl^3$	— Cl^3	= $(PhO)'''$ phosphoryle.

Molécules saturées.		Radicaux tétratomiques ou quadrivalents.
Éthane C^2H^6	— H^4	= C^2H^2 acétylène.
Propane C^3H^8	— H^4	= C^3H^4 allylène.
Tétrane C^4H^{10}	— H^4	= C^4H^6 crotonylènes.

Parmi les radicaux ainsi engendrés, les uns peuvent exister à l'état de liberté; d'autres ne sauraient être isolés : ceux-là combinent avec eux-mêmes à l'état naissant et doublent leur molécule. Les radicaux monoatomiques que nous avons signalés plus haut rentrent tous dans cette dernière catégorie : aucun d'eux n'est connu à l'état de liberté. L'oxhydryle OH n'existe pas; combiné avec lui-même, il constitue le peroxyde d'hydrogène $H^2O^2 = HO\text{-}OH$. On n'a pas encore réussi à isoler l'amidogène double $Az^2H^4 = H^2Az\text{-}AzH^2$, mais on connaît des dérivés substitués de ce corps. Tout le monde sait que le cyanogène libre renferme $C^2Az^2 = AzC\text{-}CAz = 2$ volumes. Quant au méthyle, au moment où on le sépare de l'iode, par exemple, dans l'iodure de méthyle, il double sa molécule pour former le méthyle libre ou éthane, $C^2H^6 = H^3C\text{-}CH^3 = 2$ vol. Il en est de même pour l'éthyle, le phényle, et en général tous les radicaux d'alcools monoatomiques saturés. Les radicaux d'acides monobasiques tels que l'acétyle, le benzoyle, n'existent ni à

l'état de liberté ni à l'état de combinaison double. Par contre, M. Brodie a décrit, sous le nom de peroxydes d'acétyle et de benzoyle, des composés qui peuvent être envisagés comme résultant de l'union de deux molécules d'oxacétyle ou d'oxybenzoyle :

$(C^2H^3O\text{-}O)^2$ = peroxyde d'acétyle
$(C^7H^5O\text{-}O)^2$ = peroxyde de benzoyle.

En ce qui concerne les radicaux diatomiques, nous constatons l'existence d'un grand nombre d'entre eux à l'état de liberté. Il en est ainsi de l'éthylène et de ses homologues, du phénylène, de l'oxyde de carbone ou carbonyle, du gaz sulfureux ou sulfuryle, du peroxyde d'azote ou azotyle, du bioxyde d'azote ou nitrosyle. Pareillement, les radicaux tétratomiques, acétylène, allylène, crotonylène, sont connus à l'état de liberté. On remarquera que tous ces corps se comportent véritablement comme des radicaux, dans le sens qu'on attachait autrefois à ce mot. Ne sait-on pas qu'ils sont capables de s'unir directement à des corps simples tels que le chlore? Les chlorures de carbonyle, de sulfuryle, d'éthylène, d'acétylène, se forment par l'union directe du chlore avec les radicaux isolés, comme les chlorures métalliques se forment par l'union directe du chlore avec un métal. Et l'éthylène fixe deux atomes de chlore parce qu'il lui manque deux atomes d'hydrogène pour être saturé; l'acétylène peut en fixer 4 parce qu'il lui manque quatre atomes d'hydrogène pour être saturé. Quant aux radicaux oxygénés, carbonyle et sulfuryle, ils peuvent fixer non-seulement 2 atomes de chlore, mais même un atome d'oxygène pour former les anhydrides carbonique CO^2 et sulfurique SO^3. Tout cela est trop connu et trop simple pour que nous ayons besoin d'insister. Ajoutons seulement que les radicaux triatomiques renfermant du carbone, tels que le glycéryle (C^3H^5), n'existent pas comme tels à l'état de liberté. L'allyle libre ou diallyle $(C^3H^5)^2$ a doublé sa molécule.

Ce sont des faits que nous venons d'exposer. Il faut montrer maintenant comment la théorie en rend compte.

Le carbone, d'atomicité paire, est uni dans toutes ses combinaisons à un nombre d'éléments représentant une somme paire d'unités de saturation. Voilà pourquoi les groupes CH^3 et CAz n'existent pas isolément. Dans ces groupes les trois atomes d'hydrogène et l'atome d'azote représentent un nombre impair

d'unités de saturation. A chacun d'eux il manque un atome d'hydrogène pour former les combinaisons saturées CH^4, CAzH : leur valeur de combinaison ou de substitution équivaut donc à celle d'un atome d'hydrogène, et là où il manque un atome d'hydrogène ils peuvent y suppléer. Ils peuvent aussi, en s'unissant entre eux, compléter ce qui leur manque à chacun : c'est ainsi que se forment les composés $H^3C\text{-}CH^3$ méthyle libre, AzC-CAz cyanogène libre, $H^3C\text{-}CAz$ cyanure de méthyle. Mais, chose importante à noter, la combinaison de ces groupes entre eux s'accomplit par les atomes de carbone. Ce sont eux qui ne sont point saturés dans leurs affinités; ce sont eux qui se portent l'un sur l'autre pour les satisfaire. C'est là le point essentiel et nouveau. On reporte aux atomes eux-mêmes les propriétés des radicaux. Autrefois ceux-ci étaient considérés en bloc. On attribuait au radical envisagé comme un tout, le pouvoir de se combiner ou de se substituer à des corps simples. C'était le point de vue fondamental de la théorie des types de Gerhardt. On va plus loin aujourd'hui. Pour découvrir et définir les propriétés des radicaux on remonte aux atomes dont ils sont composés, et l'on substitue ainsi une hypothèse générale à une théorie particulière : l'atomicité des radicaux est subordonnée à l'atomicité des éléments. Ainsi, le méthyle et le cyanogène sont des radicaux monoatomiques ou univalents, parce qu'ils renferment l'élément quadrivalent carbone qui n'y est pas saturé. Et il en est de même pour les radicaux d'atomicité supérieure. Pourquoi l'oxyde de carbone fonctionne-t-il comme un radical diatomique? parce que le carbone qu'il renferme n'est pas saturé. Pourquoi l'éthylène lui-même C^2H^4 peut-il fixer deux atomes de chlore ou de brome, faisant ainsi fonction de radical diatomique? par la raison que chacun des deux atomes de carbone qu'il renferme se trouve à l'état de non-saturation : chacun d'eux peut donc fixer directement d'autres atomes, et cela sans rompre la liaison qui s'est établie entre les deux atomes de carbone rivés l'un à l'autre.

Précisons les choses : tout nous porte à admettre que dans l'éthylène C^2H^4 les 2 atomes de carbone attirent chacun deux atomes d'hydrogène, et que ces deux atomes de carbone, quadrivalents l'un et l'autre, ne peuvent satisfaire la capacité de combinaison qui réside en eux qu'en échangeant l'un avec l'autre *deux* unités de saturation, après avoir fixé chacun

deux atomes d'hydrogène. On est ainsi conduit à envisager l'éthylène et par conséquent les hydrocarbures analogues, comme renfermant deux atomes de carbone unis par une double liaison, c'est-à-dire par un double échange d'unités de saturation, et c'est là le sens qu'il faut attribuer à la formule $H^2C{=}CH^2 = C^2H^4$ par laquelle un grand nombre de chimistes représentent la constitution de l'éthylène. Mais on peut se demander si cela n'est pas une pure fiction et s'il ne serait pas plus simple d'admettre que dans l'éthylène le carbone joue le rôle d'élément trivalent $H^2C\text{-}CH^2$, les deux atomes de carbone étant liés par un seul échange d'atomicités. Non, cela n'est pas une fiction; cela est conforme aux faits, car il ne faut pas oublier que tous les carbures d'hydrogène connus renferment un nombre pair d'atomes d'hydrogène. Il n'en serait pas ainsi si le carbone pouvait jouer le rôle d'élément trivalent ou triatomique; dans ce cas le méthyle CH^3 et l'éthyle C^2H^5 devraient exister à l'état de liberté. Il faut donc dire, en serrant de près l'expérience, que dans les combinaisons du carbone avec l'hydrogène le carbone n'est jamais bivalent comme il l'est dans l'oxyde de carbone : le méthylène CH^2 n'existe pas; qu'il n'est jamais trivalent : le méthyle CH^3 et l'éthyle C^2H^5 n'existent pas. Il est donc quadrivalent ou tétratomique et l'on est ainsi conduit à admettre que les atomes de carbone ont la faculté d'échanger entre eux plusieurs unités de saturation. Mais la combinaison ainsi constituée est dans un état d'équilibre instable, qui est détruit par l'intervention du chlore. Celui-ci peut se fixer directement sur les molécules ainsi faites, de façon à détruire cette double liaison et à former des molécules véritablement saturées. Il est vrai que l'affinité du carbone pour le carbone est forte; mais lorsque deux atomes de ce corps simple ont échangé deux unités de saturation, cette affinité ne prévaut pas, en ce qui concerne la seconde liaison, contre celle du chlore qui tend à se fixer sur chacun des groupes CH^2. Les formules suivantes expriment ce point de vue :

$C^2H^4 = H^2C{=}CH^2$ éthylène
$C^2H^4Cl^2 = ClH^2C\text{-}CH^2Cl$ chlorure d'éthylène.

L'éthylène et les radicaux analogues ont donc le pouvoir de fixer directement du chlore ou [illegible] ments par la raison

qu'ils renferment des atomes de carbone dont la capacité de combinaison n'est pas épuisée : s'étant exercée deux fois entre atomes de carbone, elle peut se manifester à l'égard des atomes du chlore. Ceux-ci se fixent chacun sur un atome de carbone dans le gaz oléfiant, bien qu'ils refusent de s'unir directement au carbone libre : les affinités de cet élément sont, en effet, très-différentes suivant qu'on le considère à l'état de corps simple compacte et condensé C^n, ou à l'état de combinaison avec l'hydrogène et sous forme gazeuse [1].

II

Les considérations qui viennent d'être exposées sur les radicaux hydrocarbonés s'appliquent à tous les composés capables de fixer directement des éléments, composés qui, par cette propriété, se rapprochent des radicaux. Ces éléments sont attirés par l'un ou par l'autre des atomes non saturés que renferme le composé dont il s'agit. Prenons quelques exemples.

L'oxyde de carbone peut fixer directement de l'oxygène ou du chlore par la raison que le carbone bivalent qu'il renferme n'y est pas saturé. Dans le chlorure de carbonyle et dans le gaz carbonique le carbone est devenu quadrivalent. Comme l'oxyde de carbone, le gaz sulfureux peut fixer de l'oxygène ou du chlore, et c'est le soufre qui attire ces éléments. Dans le

1. C'est une circonstance digne de remarque que le chlore ou le brome qui ne s'unissent pas au carbone libre, comme le fait l'oxygène, peuvent se fixer directement sur les carbures d'hydrogène non saturés, alors que l'oxygène ne le fait pas. Dirons-nous donc que le chlore est attiré, non pas par le carbone, mais par le groupe éthylène tout entier, fonctionnant comme radical, comme on l'entendait autrefois. On ferait un pas en arrière en admettant cela. A mon sens, c'est bien le carbone non saturé qui attire ou admet le chlore : il l'attire par la raison qu'il est engagé dans une combinaison *gazeuse* avec l'hydrogène ; il l'admet par la raison qu'il y a deux places vacantes dans le système. L'hydrocarbure saturé C^2H^6 attire pareillement le chlore, mais comme il n'y a plus de place dans le système, il ne l'admet qu'à la condition que deux atomes d'hydrogène soient chassés. Les atomes d'hydrogène semblent donc exercer une influence sur la propriété que possède le carbone de fixer du chlore, c'est-à-dire d'admettre cet élément dans sa sphère d'action. Une telle influence s'exerce dans d'autres cas et pour d'autres éléments. L'éthylène qui fixe du chlore est incapable de fixer directement de l'oxygène, mais l'éthylène bibromé $C^2H^2Br^2$ peut le fixer, d'après M. Demole, pour former le composé C^2H^2BrO-Br (bromure d'acétyle bromé). Dans ce cas, comme dans le premier, les affinités du carbone ont été modifiées par l'intervention d'autres éléments, l'hydrogène ou le brome.

chlorure de sulfuryle et dans l'acide sulfurique anhydre le soufre est devenu sexvalent [1].

Le protochlorure de phosphore, en fixant diréctement deux atomes de chlore, se comporte, à certains égards, comme un radical, et il doit cette propriété au phosphore non saturé qu'il renferme. Ici la différence des deux points de vue sur le mode de fonctionnement des radicaux éclate de la façon la plus évidente. On disait autrefois : le perchlorure de phosphore doit être envisagé comme une combinaison de protochlorure de phosphore avec le chlore; le protochlorure y existe comme un tout, comme un radical doué, comme tel, d'un pouvoir de combinaison. Nous disons : le protochlorure peut fixer du chlore par la raison que le phosphore qu'il renferme n'est pas saturé; dans le perchlorure, le phosphore est uni directement avec les 5 atomes de chlore et lorsque le protochlorure de phosphore fixe deux atomes de chlore ceux-ci sont attirés par l'atome de phosphore non saturé.

L'hydrogène phosphoré fixant de l'acide iodhydrique ou l'ammoniaque s'unissant directement à l'acide chlorhydrique fonctionnent pareillement comme des radicaux et doivent cette propriété à l'atome de phosphore ou à l'atome d'azote qu'ils renferment et qui tendent l'un et l'autre à se saturer davantage : dans l'iodhydrate d'hydrogène phosphoré (iodure de phosphonium), comme dans le chlorhydrate d'ammoniaque (chlorure d'ammonium), ils sont devenus quintivalents.

Dans les radicaux organométalliques proprement dits on constate des propriétés du même ordre et on les interprète de la même façon. Et il faut dire que ces notions sur la capacité de saturation des éléments, capacité variable suivant les combinaisons où ils sont engagés, découlent de la manière la plus nette des travaux qui ont été entrepris il y a près de 20 ans

1. Le gaz sulfureux étant $\overset{IV}{S}O^2$ ou $=\overset{VI}{S}O^2$ le chlorure de sulfuryle est $\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} > \overset{VI}{S} \begin{matrix} = O \\ = O \end{matrix}$, l'acide sulfurique $\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix} > \overset{VI}{S} \begin{matrix} = O \\ = O \end{matrix}$.

La formule $\overset{II}{S} < \begin{matrix} OCl \\ OCl \end{matrix}$ qu'on pourrait attribuer au chlorure de sulfuryle ne nous semble pas probable, par la raison que l'oxygène ne possède aucune tendance à se fixer sur le chlore et que les propriétés du chlorure de sulfuryle ne sont pas celles d'un corps qui renfermerait des restes hypochloreux OCl et qui serait détonant. Ajoutons que le sélénium et le tellure sont manifestement quadrivalents dans les tétrachlorures et sexvalents dans les anhydrides et acides séléniques et telluriques.

sur la classe de composés dont il s'agit. Rappelons ici les découvertes classiques de MM. Frankland, Baeyer, Cahours, et les points de vue ingénieux qu'ils ont introduits dans la science. Quand M. Frankland comparait, les uns aux autres, le periodure d'étain, l'iodure de stannéthyle et le stannéthyle exprimant la composition de ces corps par les formules

$$Sn \left\{ \begin{matrix} I \\ I \end{matrix} \right. \qquad Sn \left\{ \begin{matrix} C^4H^5 \\ I \end{matrix} \right. \qquad Sn \left\{ \begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix} \right.$$ [1]

n'a-t-il pas marqué par cette notation que dans ces trois corps l'iode et l'éthyle sont combinés au même titre avec l'étain et que le stannéthyle Sn C^4H^5 ne joue le rôle de radical que parce que l'étain qu'il renferme tend à passer à l'état où il est dans le periodure? L'éthylure d'étain SnEt est radical au même titre que le protoiodure d'étain et ce qui attire l'iode dans les deux, ce n'est pas le radical considéré dans son ensemble, mais bien l'étain lui-même.

Et quand M. Cahours formulait magistralement la théorie de la saturation dans les composés organométalliques de l'étain, c'est à l'étain lui-même qu'il rappportait le pouvoir d'attirer indifféremment du chlore, du méthyle ou de l'éthyle pour arriver à un équilibre moléculaire stable, de telle sorte que la composition générale de toutes ces combinaisons saturées fût exprimée par la formule :

$$Sn X^4$$ [2]

Dans ces combinaisons l'étain se trouve donc dans un état différent de celui où il est dans les composés stanneux Sn X^2 [3];

1. Ces formules sont écrites dans l'ancienne notation : C = 6, Sn = 59.
2. M. Cahours écrivait Sn^2X^4 ; Sn = 59. Avec le poids atomique de l'étain Sn = 118 cette expression devient SnX^4, et les composés saturés de l'étain prennent, en conséquence, les formules suivantes :

Sn Cl^4	=	2 vol.	tétrachlorure d'étain.
Sn Et^4	=	2 vol.	tétraéthylure d'étain.
Sn Me^4	=	2 vol.	tétraméthylure d'étain.
Sn Et^2Me^2	=	2 vol.	diéthyle-diméthylure d'étain.
Sn $EtMe^3$	=	2 vol.	éthyle-triméthylure d'étain.
Sn Et^3Me	=	2 vol.	triéthyle-méthylure d'étain.
Sn Et^3Cl	=	2 vol.	chloro-triéthylure d'étain (chlorure de sesquistannéthyle).
Sn Et^3I	=	2 vol.	iodo-triéthylure d'étain (iodure de sesquistannéthyle).
Sn Me^2I^2	=	2 vol.	diiodo-diméthylure d'étain (diiodure de stanno-diméthyle).

3. Ou *n* Sn X^2.

là il peut attirer des éléments ou des groupes représentant une valeur de combinaison X^2 : il en est incapable dans ses combinaisons saturées.

Les mêmes remarques s'appliquent à l'arsenic dans ses composés méthylés. Ils appartiennent aux deux types AsX^5 et AsX^3 : or M. Baeyer a établi dès 1858 que dans les composés appartenant à l'une ou l'autre série, l'arsenic est uni au même titre à du méthyle et à du chlore.

Type As X^5.	Type As X^3.
$AsMe^4Cl$ chlorure de tétraméthyl-arsonium.	$AsMe^3$ triméthylarsine.
$AsMe^3Cl^2$ dichlorure de triméthylarsine.	$AsMe^2Cl$ monochlorure de diméthylarsine.
$AsMe^2Cl^3$ trichlorure de diméthylarsine.	$AsMeCl^2$ dichlorure de monométhylarsine.
$AsMeCl^4$ tétrachlorure de monométhylarsine.	$AsCl^3$ trichlorure d'arsenic.

Cet éminent chimiste a constaté que les composés méthylés appartenant au type AsX^3 peuvent fixer directement Cl^2 et jouent le rôle de radicaux. Nous disons qu'il en est ainsi par la raison que l'arsenic, trivalent dans ces composés, tend à devenir quintivalent dans ceux où il est saturé. Et l'on voit bien par cet exemple que les limites de la saturation sont variables pour chaque élément et subordonnées à la nature des corps simples ou des groupes avec lesquels cet élément se combine. L'arsenic est saturé de chlore dans le trichlorure, comme il est saturé d'hydrogène dans le trihydrure. Il n'est plus saturé dans les composés méthylés qui correspondent au trichlorure. Les composés $As\,Me\,Cl^2$, $As\,Me^2\,Cl$, $As\,Me^3$ peuvent fixer directement Cl^2.

Est-il besoin d'ajouter d'autres exemples aux exemples que nous avons cités ? Nous ne le pensons pas. Nous avons mis en relief et en évidence le point fondamental que nous voulions dégager, savoir que les propriétés des radicaux capables de fixer d'autres éléments, à la manière des corps simples, doivent être ramenées aux propriétés des atomes que renferment ces radicaux.

Le même point de vue doit être étendu aux restes, ou résidus d'atomicité diverse, qui ne peuvent pas être isolés comme tels, mais dont la théorie des radicaux et des types admettait l'existence individuelle dans les composés organiques et dans une foule de composés minéraux. Le méthyle

CH^3, l'éthyle C^2H^5, l'acétyle C^2H^3O, le glycéryle C^3H^5 (allyle) et tant d'autres radicaux analogues n'existent pas : lorsqu'on essaye de les mettre en liberté, ils se détruisent ou ils se combinent avec eux-mêmes, en doublant leur molécule. La raison en est que ces radicaux renferment du carbone qui est toujours d'atomicité paire : un de leurs atomes de carbone étant combiné avec une somme d'éléments représentant un nombre impair d'unités de saturation, tend à compléter cette saturation. Ainsi CH^3 s'unit à H ou à Cl, ou à OH, ou à AzH^2 ou à CH^3 pour former les composés saturés suivants :

CH^3H	gaz des marais.
CH^3Cl	chlorure de méthyle.
$CH^3(OH)'$	hydrate de méthyle.
$CH^3(AzH^2)'$	méthylamine.
$CH^3(CH^3)'$	méthyle libre ou éthane.

Dans le gaz des marais les 4 atomes d'hydrogène sont unis au carbone au même titre, et si l'on désigne ce corps sous le nom d'hydrure de méthyle CH^3H, c'est uniquement pour marquer qu'un de ces atomes d'hydrogène, peu importe lequel, peut être remplacé par du chlore, ou par un groupe monoatomique. Dans l'hydrate de méthyle $H^3C\text{-}\overset{''}{O}H$ l'atome de carbone complète sa saturation en s'unissant à un atome d'oxygène; mais comme celui-ci est bivalent il reste une atomicité libre ou disponible en quelque sorte : elle est satisfaite par un atome d'hydrogène. Le même point de vue s'applique à la méthylamine $H^3C\text{-}\overset{'''}{Az}H^2$ dont l'azote sature par une de ses atomicités l'atome de carbone du méthyle et par deux autres les 2 atomes d'hydrogène. Ces deux derniers ne sont pas en rapport direct avec l'atome de carbone : ils sont unis à l'atome d'azote et comme attachés à lui. Dans l'oxyde de méthyle $H^3C\text{-}\overset{''}{O}\text{-}CH^3$ l'oxygène bivalent complète la saturation des deux atomes de carbone de 2 groupes méthyliques. Dans le méthyle libre ou éthane $H^3C\text{-}CH^3$ les deux atomes de carbone complètent réciproquement leur saturation.

Telle est la conception nouvelle des radicaux, conception fondée sur l'atomicité des éléments et qui se traduit dans la notation elle-même par les formules précédentes dont il est facile maintenant de comprendre la signification. Ces formules, fondées sur la théorie de la saturation réciproque des éléments, permettent de se rendre compte de la structure moléculaire des

composés méthylés; elles indiquent les rapports qui existent entre les divers atomes qui composent la molécule; elles expriment aussi le mode de génération et les propriétés des composés dont il s'agit.

Dans l'hydrate de méthyle, dans l'oxyde, dans la méthylamine, la molécule se rompt facilement : l'oxygène et l'azote se séparent de nouveau du carbone, le groupe méthyle passant par voie d'échange dans d'autres combinaisons. Ainsi, pour prendre un exemple, l'acide chlorhydrique convertit facilement l'hydrate de méthyle en chlorure de méthyle, avec formation d'eau. C'est une double décomposition où ce radical passe intact de l'hydrate dans le chlorure. C'est cette facilité avec laquelle les radicaux sont échangés dans une foule de réactions qu'exprimait si nettement la notation typique. Mais, chose remarquable, cette propriété ne se retrouve pas dans le méthyle libre ou éthane par la raison que le carbone est fortement rivé au carbone, et c'est ainsi que s'explique, dans les idées modernes, la stabilité relative de ce composé, qui a tant surpris les chimistes il y a 25 ans.

Faisons un nouveau pas dans cette direction et considérons maintenant un radical renfermant deux atomes de carbone, l'éthyle C^2H^5. C'est de l'éthane C^2H^6 moins de l'hydrogène : un des atomes de carbone n'est uni qu'à deux atomes d'hydrogène. C'est celui-là qui n'est pas saturé et qui, pour compléter sa saturation, peut attirer, comme dans le cas précédent, un atome d'hydrogène, de chlore, de brome ou un groupe monoatomique.

CH^3	CH^3	CH^3	CH^3	CH^3 CH^3	CH^3	CH^3	CH^3
$\dot{C}H^2$	$\dot{C}H^2$	$\dot{C}H^2$	$\dot{C}H^2$	$\dot{C}H^2\text{-O-}\dot{C}H^2$	$\dot{C}H^2$	$\dot{C}H^2$	$\dot{C}H^2$
•	$\dot{C}l$	$\dot{I}$	$\dot{O}H$		$\dot{A}zH^2$	$\dot{C}Az$	$\dot{C}H^3$
Ethyle.	Chlorure d'éthyle.	Iodure d'éthyle.	Hydrate d'éthyle.	Oxyde d'éthyle.	Ethylamine.	Cyanure d'éthyle.	Méthylure d'éthyle (propane).

Dans tous ces composés on remarque une partie commune qui forme comme le noyau solide de la molécule, noyau sur lequel viennent s'appuyer et comme se greffer des appendices divers. Et dans une foule de réactions, cette molécule peut se rompre de telle sorte que ces appendices seuls soient enlevés, le noyau restant intact, et passant dans une autre combinaison par voie d'échange : un composé éthylique s'est ainsi converti en un autre composé éthylique. Pourtant il n'en est pas toujours ainsi. L'iodure d'éthyle et le cyanure d'éthyle, composés analo-

gues, ne se comportent pas de la même façon sous l'influence de la potasse : le premier fournit de l'alcool par double décomposition ; l'autre donne de l'acide propionique, composé renfermant 3 atomes de carbone comme le cyanure lui-même [1]. Ainsi l'iode s'est séparé facilement de l'atome de carbone auquel il était uni, tandis que l'atome de carbone du cyanogène a refusé de s'en séparer. Il y est aussi fortement uni que l'atome de carbone du méthyle dans le méthylure d'éthyle ou propane. Et c'est la forte affinité du carbone pour le carbone qui rend compte de la diversité de ces réactions, qui était une énigme dans l'ancienne théorie des radicaux. Ceci établit clairement la différence des points de vue. Dans la conception ancienne : un groupe d'atomes considéré en bloc et uni comme tel soit à de l'iode soit à du cyanogène. Dans la conception moderne : un groupe d'atomes constitué d'une certaine manière et renfermant *un certain* atome de carbone uni soit à de l'iode soit à du carbone. Là, le radical fonctionne comme un tout, ici il est résolu en éléments divers et se montre actif par un de ses atomes de carbone, lequel n'est pas saturé.

Le cas qui vient d'être exposé est général. Les radicaux hydrocarbonés analogues à l'éthyle peuvent être décomposés comme on vient de le faire pour ce radical, les atomes de carbone étant unis entre eux et les atomes d'hydrogène distribués inégalement entre les atomes de carbone. Un de ces derniers en renfermera un de moins qu'il ne faudrait pour qu'il fût saturé ; c'est sur celui-là que pourront se fixer d'autres éléments ou groupes univalents ; c'est par celui-là que le groupe hydrocarboné tout en entier fonctionnera comme radical.

Ces idées sont applicables aux radicaux oxygénés qui dérivent du précédent. L'acide acétique renferme un tel radical : l'acétyle est de l'éthyle modifié par substitution :

Éthyle.	Acétyle.
CH^3 $-\dot{C}H^2$	CH^3 $-\dot{C}O''$

Dans ce radical oxygéné, l'atome de carbone combiné avec l'oxygène se trouve dans le même état de saturation que dans

1.

Iodure d'éthyle.		Hydrate d'éthyle (alcool).		Cyanure d'éthyle.		Acide propionique.	
CH^3 $\dot{C}H^2$ I	$+ KOH =$	CH^3 $\dot{C}H^2$ $\dot{O}H$	$+ KI.$	CH^3 $\dot{C}H^2$ $\dot{C}Az$	$+ 2H^2O =$	CH^3 $\dot{C}H^2$ $\dot{C}O\text{-}OH$	$+ AzH^3$

l'éthyle où il était uni à deux atomes d'hydrogène. C'est lui qui fixe le chlore dans le chlorure d'acétyle, l'hydrogène dans l'aldéhyde, l'oxhydryle dans l'acide acétique, le groupe AzH^2 dans l'acétamide, l'oxygène dans l'acide acétique anhydre :

CH^3	CH^3	CH^3	CH^3	$CH^3 \quad CH^3$
$\dot{C}OCl$	$\dot{C}OH$	$\dot{C}O\text{-}(OH)'$	$\dot{C}O\text{-}(AzH^2)'$	$\dot{C}O\text{-}\overset{''}{O}\text{-}\dot{O}C$
Chlorure d'acétyle.	Aldéhyde.	Acide acétique.	Acétamide.	Acide acétique anhydre

III

Nous venons de faire un grand pas, en montrant comment les radicaux peuvent se résoudre en groupements atomiques déterminés, dans lesquels on cherche à établir, à l'aide des considérations fondées sur l'atomicité, les relations qui existent entre les atomes, le groupe jouant le rôle de radical toutes les fois que l'un ou l'autre de ces atomes se trouve à l'état de non-saturation. Il est bien entendu que les formules développées selon les principes que nous venons d'exposer, formules dont la complication augmente naturellement avec le nombre des atomes de carbone que renferme le composé organique, ne représentent pas la position des atomes dans l'espace : s'étalant sur un plan, elles ne sauraient représenter la forme d'une molécule qui occuperait trois dimensions dans l'espace. Elles se bornent donc à indiquer, entre certains atomes, des connexions ou, si l'on veut, des relations de voisinage. Et ces indications, toutes incomplètes qu'elles soient, sont précieuses dans une foule de cas. Ajoutons pourtant qu'on a essayé d'aller plus loin en énonçant des hypothèses sur la structure géométrique de certaines molécules et sur le groupement probable de leurs atomes dans l'espace. Nous en dirons quelques mots plus loin.

Les radicaux renfermant du carbone sont de beaucoup les plus nombreux en chimie : ils ne sont pas les seuls, et, depuis bien longtemps, on ne peut plus considérer comme exacte la définition de Liebig : la chimie organique est la chimie des radicaux composés. A tous les groupes faisant fonction de radical et dont nous avons énuméré quelques-uns page 191,

nous pouvons appliquer les principes qui viennent d'être exposés. Pourquoi le phosphoryle, dont on a admis l'existence dans le chlorure de phosphoryle $PhO.Cl^3$ et dans l'acide orthophosphorique $PhO(OH)^3$, joue-t-il le rôle de radical trivalent? Parce qu'il renferme du phosphore quintivalent. Celui-ci n'a perdu, en s'unissant à un atome d'oxygène, que deux unités de saturation; il lui en reste trois autres à dépenser, en quelque sorte, et qui sont représentées dans le chlorure par trois atomes de chlore, dans l'acide phosphorique par trois groupes oxhydryle. Dans ces corps, l'unique atome de phosphore est donc en rapport : 1° avec un atome d'oxygène, 2° avec trois atomes de chlore, ou avec les atomes d'oxygène de trois groupes OH. Les formules

$$\begin{matrix} Cl \searrow \\ Cl - Ph{=}O \\ Cl \nearrow \end{matrix} \quad \text{et} \quad \begin{matrix} HO \searrow \\ HO - Ph{=}O \\ HO \nearrow \end{matrix}$$

expriment donc les rapports qui existent entre les différents atomes dans l'oxychlorure de phosphore et dans l'acide phosphorique. La dernière permet de concevoir comment les choses se passent lorsque l'acide phosphorique se déshydrate : de fait, la constitution atomique de l'acide pyrophosphorique et de l'acide métaphosphorique découle naturellement de celle de l'acide orthophosphorique. Ce point a été développé dans la note de la page 178 et nous n'avons pas à y revenir ici. Faisons remarquer seulement, en ce qui concerne l'acide pyrophospho-

$$\begin{matrix} O{=}Ph(OH)^2 \\ O \langle \\ O{=}Ph(OH)^2 \end{matrix}$$

rique, que l'atome d'oxygène intermédiaire est en rapport avec l'un et l'autre atome de phosphore. C'est par cet atome d'oxygène que les deux restes des deux molécules d'acide phosphorique, partiellement déshydratées, sont unis l'un à l'autre. Il y joue le même rôle que l'atome d'oxygène dans l'oxyde d'éthyle (page 201), où cet oxygène rive l'un à l'autre les deux groupes éthyliques, parce qu'il est uni à la fois au carbone de l'un et au carbone de l'autre. On voit ici, par un exemple frappant, avec quelle facilité les théories qui sont nées de l'étude approfondie des composés organiques s'appliquent aux composés minéraux eux-mêmes. C'est là le caractère et l'avantage de

la théorie de l'atomicité. Elle a cimenté l'alliance des deux chimies. Elle a donné la clef de la théorie des radicaux : elle s'adapte parfaitement à celle des types; elle relie l'une à l'autre ces deux théories, en les subordonnant à une idée plus générale.

Dans les formules développées que nous avons données plus haut, les radicaux ne sont plus représentés comme des groupes distincts, comme s'ils avaient une existence individuelle. De telles formules sont acceptables au point de vue théorique, et utiles dans beaucoup de cas. Il faut considérer que, à proprement parler, les radicaux n'existent pas comme tels dans les composés. La notation développée le met clairement en lumière; elle montre que les composés chimiques forment un tout et permet d'interpréter une foule de réactions dans lesquelles ce tout, cet édifice moléculaire subit une atteinte plus ou moins profonde. Dès que les réactions se compliquent, la notation typique de Gerhardt nous laisse en défaut. Elle représentait les radicaux par des expressions uniques : elle permettait ainsi de représenter d'une façon saisissante les réactions où ils sont échangés par double décomposition; elle laissait dans l'ombre celles où ils se détruisent. Est-ce à dire qu'il faille entièrement abandonner cette notation si simple et surtout la bannir de l'enseignement? En aucune façon : les formules condensées ont leur clarté et leur raison d'être. Pourquoi ne pas écrire l'alcool $C^2H^5.OH$, l'éther $(C^2H^5)^2O$, l'éthylamine $C^2H^5.AzH^2$, le glycol $C^2H^4(OH)^2$, la glycérine $C^3H^5(OH)^3$, les acides nitrique et métaphosphorique $AzO^2.OH$ et $PhO^2.OH$, et l'acide orthophosphorique $PhO(OH)^3$. Ces formules sont simples et suffisantes dans le plus grand nombre des cas. Elles représentent un certain nombre de réactions dont elles sont le reflet en quelque sorte. N'est-il pas plus commode et plus simple de représenter l'alcool amylique par la formule $C^5H^{11}.OH$ que par une formule développée dans le genre de celle-ci :

$$CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}OH$$

Alcool amylique.

Cette formule qui représente l'alcool amylique normal ne devient utile, que lorsqu'il s'agit de distinguer cet alcool de ses isomères (voir la note page 244). Pour le reste il faut s'en tenir à la formule condensée. Nous considérons ici un corps relati-

vement simple; mais s'il était nécessaire d'exprimer par une formule développée la composition de l'éthal $C^{16}H^{34}O$, ou de l'acide stéarique $C^{18}H^{36}O^2$, ou de l'acide cérotique $C^{27}H^{54}O^2$, une page entière n'y suffirait pas. C'est un inconvénient dans la pratique, car l'œil a quelque peine à embrasser dans leur ensemble des expressions aussi largement étalées sur le papier. Il est pourtant nécessaire de pratiquer cet exercice et de s'y habituer, car seules ces formules développées peuvent donner une idée de la constitution des corps, du groupement moléculaire, des isoméries, choses qui sont essentiellement du domaine de la chimie; car n'est-il pas vrai que les propriétés des corps et leurs réactions sont fonction de ce groupement moléculaire? On a souvent dit cela, et c'est une vérité banale en quelque sorte que nous venons d'énoncer; mais que la distance est grande entre cet énoncé et la démonstration même qui a été tentée dans ces derniers temps! Et la tâche était ardue : elle avait rebuté les plus habiles et les plus profonds, Gerhardt en tête. Nous avons vu par quelles voies elle a pu être abordée et comment les considérations relatives à l'atomicité ont conduit à émettre des hypothèses sur le groupement des atomes. Ce sont des hypothèses, il ne faut pas l'oublier : il y en a de bonnes, il y en a d'aventurées, et, parmi ces formules par lesquelles on cherche à représenter la constitution des corps, celles-là seules doivent être acceptées qui sont l'expression directe et raisonnée des faits; les autres n'ont aucune valeur. Il y a lieu d'insister sur ce point, que nous essayerons de mettre en lumière, en indiquant le mode de construction, le sens précis, l'utilité réelle des formules développées dont il s'agit.

IV

Considérons d'abord un composé relativement simple, la glycérine, qui ne renferme que trois atomes de carbone. Ces trois atomes de carbone sont unis entre eux, formant un groupe ou noyau que nous retrouvons non-seulement dans tous les dérivés directs de la glycérine, mais encore dans ses produits de décomposition ou de transformation, le propylène, l'alcool allylique, l'acroléine. La constitution du noyau carboné de la glycérine est représentée dans la notation développée

par une chaîne de trois atomes de carbone rivés l'un à l'autre. Entre ces atomes de carbone, les atomes d'hydrogène et d'oxygène sont distribués de telle sorte que chaque atome de carbone échange avec les atomes voisins quatre unités de saturation et chaque atome d'oxygène deux. Il en est ainsi dans la formule

$$\begin{array}{l} CH^2.OH \\ \dot{C}H.OH \\ \dot{C}H^2.OH \end{array}$$

On pourrait concevoir un autre mode de distribution des atomes d'hydrogène et d'oxygène entre les atomes de carbone; mais le nombre de ces arrangements atomiques possibles est nécessairement limité par cette circonstance que tous doivent satisfaire à la double condition que le carbone est quadrivalent et l'oxygène bivalent. Parmi les corps offrant la composition de la glycérine et un arrangement atomique différent, citons les suivants :

$$\begin{array}{l} CH(OH)^2 \\ \dot{C}H^2 \\ \dot{C}H^2.OH \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH^3 \\ \dot{C}(OH)^2 \\ \dot{C}H^2.OH \end{array}$$

Ces corps seraient des isomères de la glycérine, isomères dont la théorie prévoit l'existence. On ne les connaît pas, et nous devons ajouter qu'il est peu probable qu'ils puissent exister à l'état de liberté, car les composés dans lesquels un atome de carbone est uni à deux groupes OH (oxhydryle) sont peu stables [1].

La formule de la glycérine ainsi construite rend compte des propriétés et des transformations de ce corps. Prenons deux exemples. Rien n'est plus facile que de représenter la transformation de la glycérine en alcool allylique et en trichlorhydrine.

La première réaction est exprimée par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Glycérine.}}{\begin{array}{l} CH^2\text{-}OH \\ \dot{C}H\text{-}OH \\ \dot{C}H^2\text{-}OH \end{array}} + H^2 = \underset{\text{Alcool allylique.}}{\begin{array}{l} CH^2 \\ \ddot{C}H \\ \dot{C}H^2\text{-}OH \end{array}} + 2H^2O$$

1. Ainsi l'hydrate de chloral $\begin{array}{l} CCl^3 \\ \dot{C}H(OH)^2 \end{array}$ se dédouble facilement en chloral $\begin{array}{l} CCl^3 \\ \dot{C}HO \end{array}$ et en eau.

L'alcool allylique n'est plus une combinaison saturée : il est capable de fixer directement du brome, de l'acide bromhydrique, etc. La formule précédente exprime ce fait, en montrant que deux atomes de carbone échangent entre eux deux unités de saturation et sont rivés l'un à l'autre par une double liaison. Celle-ci est marquée par le double trait d'union. Elle est supprimée dans le produit d'addition :

$$\begin{array}{l} CH^2.Br \\ \acute{C}H.Br \\ \acute{C}H^2.OH \end{array}$$

alcool propylique bibromé, qui résulte de l'action directe du brome sur l'alcool allylique.

La glycérine se transforme-t-elle en trichlorhydrine par l'action successive de l'acide chlorhydrique et du perchlorure de phosphore, les trois groupes OH sont remplacés par trois atomes de chlore :

$$\underset{\text{Glycérine.}}{\begin{array}{l} CH^2.OH \\ \acute{C}H.OH \\ \acute{C}H^2.OH \end{array}} + 3HCl = 3H^2O + \underset{\text{Trichlorhydrine.}}{\begin{array}{l} CH^2.Cl \\ \acute{C}H.Cl \\ \acute{C}H^2.Cl \end{array}}$$

On le voit, dans la trichlorhydrine, chaque atome de carbone est en rapport avec un atome de chlore, et cette répartition des atomes de chlore est caractéristique de la trichlorhydrine. Une distribution différente impliquerait un autre arrangement atomique, et les corps ainsi constitués, quoique formés des mêmes atomes que la trichlorhydrine et possédant, par conséquent, la même composition et la même formule générale, ne seraient plus de la trichlorhydrine, mais bien des isomères de ce corps. Ces isomères existent. La théorie en prévoit l'existence, en limite le nombre, en indique la constitution. Il faut montrer cela, car nous voici au cœur de la question.

Étant donnés trois atomes de carbone unis entre eux et disposant de huit unités de saturation, il s'agit de répartir entre ces trois atomes de carbone cinq atomes d'hydrogène et trois atomes de chlore, de façon à attribuer à chaque atome de carbone quatre valences ou unités de saturation. Il y a cinq manières différentes de satisfaire à cette condition, et, par conséquent, la théorie ne prévoit pas qu'il puisse exister plus de

cinq corps présentant la composition de la trichlorhydrine. Les formules suivantes en expriment la structure moléculaire :

I	II	III	IV	V
CH^2Cl	$CHCl^2$	$CHCl^2$	CCl^3	CH^2Cl [1]
$CHCl$	$CHCl$	CH^3	CH^2	CCl^2
CH^2Cl	CH^3	CH^2Cl	CH^3	CH^3
Trichlorhydrine. Point d'ébullition 158°.	Corps bouillant à 140°.	Inconnu.	Inconnu.	Méthylchloracétol chloré (point d'ébull., 123°).

Deux de ces corps n'ont pas encore été obtenus. Mais l'expérience de chaque jour nous apprend que des lacunes de ce genre peuvent être comblées, et nous pourrions citer des cas plus compliqués que celui dont il s'agit où elles l'ont été de la manière la plus heureuse [2]. Et, chose importante, si l'on fait abstraction des cas d'isomérie purement physique et de ceux où le dimorphisme joue un rôle, on n'a signalé, jusqu'ici, aucun cas d'isomérie chimique bien constaté qui ne rentrât dans ceux que la théorie prévoit. C'est là une confirmation éclatante de cette théorie qui limite le nombre des isomères possibles par les considérations relatives à l'atomicité ou à la saturation réciproque des atomes. En dehors de ces considérations, on pourrait imaginer un nombre d'isomères beaucoup plus considérable.

Ainsi, pour en revenir au cas précédent, étant donnés trois atomes de carbone, cinq atomes d'hydrogène et trois atomes de chlore, s'il s'agissait simplement de distribuer les atomes d'hydrogène et de chlore entre les atomes de carbone, le nombre des arrangements possibles entre ces différents atomes serait très-

1. Le carbure d'hydrogène CH^3 / CH^2 / CH^3, combinaison-type d'où dérivent ces composés chlorés, possédant une structure symétrique, le nombre de ces dérivés est limité à 5, par la raison que les substitutions effectuées dans l'un des groupes CH^3 sont équivalentes à celles qui sont effectuées dans l'autre groupe CH^3.

Ainsi, les dérivés chlorés suivants doivent être considérés comme identiques :

$CHCl^2$		CH^3	CCl^3		CH^3	CH^2Cl		CH^3
$CHCl$	identique avec	$CHCl$;	CH^2	identique avec	CH^2;	CCl^2	identique avec	CCl^2
CH^3		$CHCl^2$	CH^3		CCl^3	CH^3		CH^2Cl

Pour comprendre l'identité des corps dont il s'agit, il suffit de remarquer que leurs formules sont simplement retournées.

2. On trouvera plus loin l'indication des isoméries des amylènes et dans la note 3 (page 244) celle des isoméries des alcools amyliques.

considérable et facile à calculer, d'après les règles de l'algèbre.

Un chimiste illustre, M. Berthelot, s'est laissé guider par des considérations particulières, dans les prévisions théoriques relatives au nombre d'isoméries possibles dans un cas donné. Il admet qu'un seul et même corps peut donner divers isomères suivant la façon dont il a été engendré. Ainsi, l'hydrure de propyle ou propane peut être engendré de diverses façons, savoir : par l'addition de deux atomes d'hydrogène au propylène, ou par l'addition du méthane à l'éthylène, ou encore par l'addition du méthane à l'éthane avec perte de deux atomes d'hydrogène [1], etc. Que l'on substitue maintenant dans ce carbure d'hydrogène, propane, trois atomes de chlore à trois atomes d'hydrogène, les composés formés pourront différer, en premier lieu, suivant que l'on opérera sur un propane engendré de telle ou telle manière ; en effet, dit M. Berthelot, le propane pourra renfermer des restes différents suivant la nature des carbures générateurs. En second lieu, il pourra donner des isomères distincts suivant le rôle qu'y joueront les restes. De ce chef encore, les dérivés trichlorés pourront différer. Ils pourront différer enfin suivant l'ordre d'après lequel la substitution aura été effectuée. Ainsi, en supposant que trois atomes d'hydrogène soient remplacés successivement par trois atomes de chlore, les composés trichlorés ainsi formés pourront différer les uns des autres suivant que l'un ou l'autre de ces atomes d'hydrogène aura été attaqué en premier lieu, et ainsi de suite.

Ces vues théoriques peuvent soulever diverses objections. En premier lieu, on ne saurait admettre qu'une différence dans le mode de formation soit une raison suffisante pour déterminer des isoméries. En effet, des corps de même composition ayant une origine différente peuvent être identiques : ils ne peuvent être considérés comme isomères qu'à la condition qu'on puisse constater entre eux quelques différences de propriétés.

Dans le cas qui nous occupe, le propane, quel que soit son mode de formation, est un seul et même corps, et, avant d'admettre qu'il peut donner naissance à des dérivés isomériques particuliers par le seul fait de la différence de ses modes de formation, il serait nécessaire de démontrer que ceux-ci lui

1.
$$C^3H^6 + H^2 = C^3H^8$$
$$CH^4 + C^2H^4 = C^3H^8$$
$$CH^4 + C^2H^6 - H^2 = C^3H^8$$
$$3\,CH^4 - 2\,H^2 = C^3H^8$$

impriment, dans chaque cas, des propriétés particulières, accusant une différence de constitution. En un mot, il faudrait établir que les corps formés dans diverses réactions sont isomériques.

Cela peut arriver dans certains cas; dans le cas particulier que nous discutons, il n'en est pas ainsi, car rien ne démontre que les propanes diversement engendrés diffèrent entre eux par leur structure ou, comme s'exprime M. Berthelot, par les restes qu'ils renferment. En cherchant à discerner les restes des carbures générateurs dans un hydrogène carboné complexe, M. Berthelot essaye de déterminer la structure moléculaire de ce dernier. De plus, dans les dérivés chlorés, il marque la place du chlore dans chacun de ces restes. Il construit des formules de constitution, en se fondant sur les modes de formation des carbures d'hydrogène. Rien de plus légitime, en principe; mais, par malheur, les réactions sur lesquelles il s'appuie sont de celles qui n'admettent aucune conclusion certaine sur la constitution des corps : ce sont des réactions pyrogénées, les plus brutales des réactions.

Pour passer à un autre point, que signifie cette expression : « le rôle des carbures générateurs? » Elle est loin d'exprimer une idée précise. Enfin n'est-ce pas une supposition gratuite que d'admettre qu'un corps chloré peut différer d'un autre corps chloré uniquement d'après l'ordre suivant lequel la substitution a été effectuée. Sans doute, lorsqu'on substitue à plusieurs atomes d'hydrogène des éléments ou des groupes différents, par exemple du chlore et du brome, ou du chlore et des restes azotyle AzO^2, l'ordre des substitutions n'est nullement indifférent, par la raison qu'il n'est pas indifférent que telle place soit occupée par du chlore ou par du brome, ou par un reste AzO^2; mais, lorsque toutes les places sont prises par le chlore, il importe peu que ce soit celle-là ou telle autre qui soit occupée la première. En tout cas, la supposition contraire aurait besoin d'être prouvée. En cette matière, M. Berthelot a accumulé les hypothèses avec une fécondité ingénieuse qui a produit dans le cas présent un résultat remarquable. L'éminent chimiste admet l'existence possible de plusieurs centaines de trichlorhydrines, en tenant compte de l'ordre relatif des réactions.[1] Nous disons qu'il y en a cinq. Qu'on nous montre la sixième. Dans le cas du propane ou hydrure de propyle, nous

1. *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér. T. XIII, p. 402.

disons que la théorie ne prévoit pas d'isomères. Entre trois atomes de carbone et huit atomes d'hydrogène, il n'y a qu'un seul arrangement possible : deux groupes CH^3 unis, un groupe CH^2, comme le montre la formule.

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

Cette formule est fondée sur la double considération que les atomes de carbone sont quadrivalents et qu'ils peuvent échanger entre eux une portion de leur capacité de saturation. C'est ainsi que la théorie de l'atomicité prévoit, limite et interprète les isoméries ; elle a fourni les éléments d'un des progrès les plus considérables que la science ait accomplis dans les vingt dernières années. Tout le mode a dit : L'isomérie est due à la différence du groupement moléculaire. C'était bien poser le problème : il fallait le résoudre. La théorie de l'atomicité a heureusement abordé cette solution, en introduisant dans la discussion des données précises qui ont reçu, dans une foule de cas, la sanction de l'expérience.

V

Ceci est tellement important, que je demande la permission de mettre en lumière par un nouvel exemple les considérations qui guident aujourd'hui les chimistes dans l'interprétation des isoméries et en général dans les conceptions relatives à la constitution des corps.

Prenons un carbure d'hydrogène qui a été l'objet d'un grand nombre de travaux, l'amylène.

Ce corps renferme cinq atomes de carbone et dix atomes d'hydrogène, deux de moins que le carbure saturé de la série, l'hydrure d'amyle ou pentane C^5H^{12}. En partant de la notion de la quadrivalence du carbone, la théorie prévoit au moins 8 arrangements possibles entre 5 atomes de carbone et 10 atomes d'hydrogène. D'abord, ces derniers pourraient être également répartis entre les premiers, de telle sorte que chaque atome de carbone, rivé par deux atomicités à ses voisins, fût combiné à deux atomes d'hydrogène [1]. Tout porte à croire que l'amylène ainsi constitué n'existe pas et qu'il en est

1. Dans cette hypothèse qui rappelle la célèbre hypothèse de M. Kekulé sur la benzine, les atomes de carbone formeraient un anneau ou une

de même de ceux dans lesquels 3 ou 4 atomes de carbone présenteraient une telle disposition. Il est à remarquer que les corps ainsi constitués seraient en quelque sorte saturés, toutes les unités de saturation résidant dans les cinq atomes de carbone étant employées soit à fixer de l'hydrogène, soit à lier des atomes de carbone. Or, tous les amylènes [1] que l'on connaît présentent le caractère de combinaisons non saturées : ils absorbent le brome avec énergie, propriété dont la théorie rend compte aisément, en supposant que deux des atomes de carbone qu'ils renferment échangent, non pas une unité de saturation, mais deux, comme le montrent les formules indiquées

chaîne fermée, et la constitution de l'amylène, qui serait le vrai homologue de l'éthylène, serait exprimée par la formule suivante :

$$\begin{array}{c} H^2 \\ C \\ H^2C \quad CH^2 \\ H^2C-CH^2 \end{array}$$

On conçoit, en outre, l'existence de deux amylènes dans lesquels trois ou quatre atomes de carbone formeraient une chaîne fermée, deux autres atomes de carbone ou un seul formant en quelque sorte un appendice, comme on le remarque pour les dérivés hydrocarbonés de la benzine. Les formules suivantes exprimeraient la constitution de ces amylènes

$$\begin{array}{l} H^2C-CH^2 \\ \;\; CH \\ \;\; CH^2 \\ \;\; CH^3 \end{array} \qquad \begin{array}{l} \;\; {}^2C-CH^2 \\ H^2C-CH \\ \;\;\;\; CH^3 \end{array}$$

1. Les cinq amylènes dont il s'agit présentent la constitution suivante :

CH^3	CH^3	CH^3	CH^3	CH^3
CH^2	CH^3-CH	CH^2	CH^2	CH^3-C
CH^2	CH	CH	CH^3-C	CH
CH	CH^2	CH	CH^2	CH^3
CH^2		CH^3		
Éthyle-allyle bouillant à 40° (?)	Amylène de Flavitzky bout à 21°.	Bout de 38° à 40°.	Amylène provt de l'alcool amylique actif (Le Bel) bout à 32°.	Amylène ordinaire bouillant à 36°.

On peut les envisager comme des dérivés substitués de l'éthylène $\begin{array}{l}CH^2\\CH^2\end{array}$ dans lesquels un ou plusieurs atomes d'hydrogène seraient remplacés par divers groupes alcooliques. Cette conception permet d'exprimer leur constitution par des formules relativement simples que nous écrivons dans le même ordre que ci-dessus.

$CH(C^3H^7)$	$CH(C^3H^7)^i$	$CH(C^2H^5)$	$C\,CH^3.C^2H^5)$	$C(CH^3)^2$
CH^2	CH^2	$CH(CH^3)$	CH^2	$CH(CH^3)$
Propyle-éthylène.	Isopropyle-éthylène.	Ethyle-méthyle-éthylène normal.	Méthyle-éthyle-thylène.	Triméthyle-éthylène.

dans la note (page 213), formules qui expriment la constitution de cinq amylènes différents. Dans ces formules, les doubles liaisons entre deux atomes de carbone voisins sont exprimées par un double trait d'union, notation fort commode, puisqu'elle permet de vérifier par un simple coup d'œil l'état de saturation de chaque atome de carbone.

Lorsqu'un amylène ainsi constitué fixe deux atomes de chlore, de brome, ou une molécule d'acide chlorhydrique, ou encore une molécule d'acide hypochloreux, la double liaison est supprimée; les deux atomes de carbone voisins, désormais unis par une seule atomicité ou valence, fixent chacun un atome de chlore, ou un atome de brome, ou un atome d'hydrogène, ou un groupe OH, et l'on conçoit que des composés isomériques prennent ainsi naissance, suivant la place que prennent dans la molécule les atomes fixés. Ainsi l'isomérie des chlorures et bromures d'amylène, des chlorures, bromures, iodures, hydrates d'amyle, découle de l'isomérie des amylènes, et l'on voit que la théorie rend compte de toutes ces isoméries, en montrant qu'à chacune d'elles correspond un groupement atomique particulier. Au reste, il importe de faire remarquer que les formules qui expriment ce groupement ne sont pas choisies au hasard : elles représentent des faits, c'est-à-dire des synthèses, des réactions, des dédoublements. Ainsi la formule du propyle-éthylène (éthyle-allyle) rappelle la synthèse de ce corps par l'action du sodium sur un mélange d'iodure d'éthyle et d'iodure d'allyle.

$$\underset{\text{Iodure d'éthyle.}}{CH^3\text{-}CH^2I} + \underset{\text{Iodure d'allyle.}}{CH^2I\text{-}CH{=}CH^2} + Na^2 = 2NaI + \underset{\text{Propyle-éthylène.}}{CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH{=}CH^2}$$

La même formule rend compte de la transformation du carbure d'hydrogène dont il s'agit en iodure et en alcool amylique secondaire. Pour plus de simplicité, nous choisirons ici les formules condensées.

$$\underset{\text{Propyle-éthylène.}}{\begin{matrix} C^3H^7 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH^2 \end{matrix}} + HI = \underset{\text{Iodure amylique secondaire.}}{\begin{matrix} C^3H^7 \\ | \\ CHI \\ | \\ CH^3 \end{matrix}}$$

$$\underset{\text{Iodure amylique secondaire.}}{\begin{matrix} C^3H^7 \\ | \\ CHI \\ | \\ CH^3 \end{matrix}} + AgOH\,(1) = AgI + \underset{\text{Alcool amylique secondaire.}}{\begin{matrix} C^3H^7 \\ | \\ CH\text{-}OH \\ | \\ CH^3 \end{matrix}}$$

1. Au lieu de $Ag^2O + H^2O$.

Et cet alcool secondaire diffère par ses propriétés de deux autres alcools secondaires que la théorie prévoit et qui ont été obtenus. Il diffère aussi de l'alcool tertiaire, qui se forme par l'action de l'eau et de l'oxyde d'argent sur l'iodhydrate d'amylène ou iodure amylique tertiaire; ce dernier est le principal produit de l'action de l'acide iodhydrique sur l'amylène ordinaire. Pour permettre au lecteur d'apprécier la variété des composés isomériques qui peuvent exister pour un groupement d'atomes relativement simple, tel que celui de l'alcool amylique, nous donnons, dans une note [1], le tableau de tous les isomères connus de l'alcool amylique. La théorie les a prévus; l'expérience les a mis au jour. Et cette fidélité de la théorie, cette heureuse coïncidence entre les faits prévus et les faits observés a été éprouvée dans des centaines de cas : jusqu'ici, on peut l'affirmer, la notion de l'atomicité a fourni des données sûres pour l'interprétation des isoméries.

Aux développements qui précèdent et qu'il serait facile mais superflu d'étendre, nous n'ajouterons qu'un seul trait. Nous avons parlé plus haut d'alcools amyliques primaires, secondaires, tertiaires. Ceci est une conception importante de M. Kolbe, et les formules suivantes la mettront en lumière.

$CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2.OH$	Alcool amylique normal, primaire.
$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!>\!CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2.OH$	Alcool amylique de fermentation, primaire.
$CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH.OH\text{-}CH^3$	Méthyle-propylcarbinol, secondaire.
$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!>\!C.OH\text{-}CH^2\text{-}CH^3$	Alcool amylique tertiaire.

On nomme primaires les alcools qui renferment dans la chaîne de leurs atomes de carbone un groupe $-CH^2.OH$; secondaires, ceux qui renferment un groupe $= CH.OH$; tertiaires, ceux qui renferment un groupe $\equiv C.OH$. Seuls, les alcools primaires donnent, en s'oxydant, des aldéhydes et des acides; et la notation rend compte de ce fait important, car seul le groupe $-CH^2.OH$ peut se convertir, en s'oxydant, en un groupe $-CHO$ ou en un groupe $-CO.OH$ [2]. Or le groupe $-CHO$ caractérise les aldéhydes, et le groupe $-CO.OH$ les acides.

1. Voir la note 3, page 244.

2.
$$\underset{\text{Alcool.}}{CH^3\text{-}CH^2.OH} + O = H^2O + \underset{\text{Aldéhyde.}}{CH^3\text{-}CHO}$$
$$\underset{\text{Alcool.}}{CH^3\text{-}CH^2.OH} + O^2 = H^2O + \underset{\text{Acide acétique.}}{CH^3\text{-}CO.OH}$$

Mais que deviennent les alcools secondaires et les alcools tertiaires lorsqu'on les soumet à l'oxydation? De deux choses l'une : ou bien leur molécule se rompt, ou bien il se forme l'acétone correspondante. Dans ce dernier cas, le groupe = CH.OH se convertit en un groupe = CO, qui caractérise les acétones [1].

On le voit, les formules développées qui expriment les liaisons réciproques entre les atomes, ou si l'on veut l'enchaînement atomique, rendent compte de la manière la plus saisissante des transformations que peuvent subir les composés organiques. Elles font voir qu'à chaque *fonction* correspond un groupement atomique déterminé, et que les propriétés fondamentales de chaque classe de corps sont en quelque sorte sous la dépendance de ce groupement particulier. Cette proposition ne peut être émise ici que d'une façon générale : sa démonstration exigerait un volume [2]. En l'énonçant après l'avoir appuyée sur quelques exemples, nous n'avons eu qu'un but : montrer que les formules développées déduites de la théorie de l'atomicité expriment des faits et que, nées de l'interprétation fidèle des réactions, elles se prêtent à merveille à l'explication des isoméries. Il est vrai que de telles formules ne laissent pas que de présenter une certaine complication. Naturellement, celle-ci est d'autant plus grande que la molécule dont il s'agit de représenter le groupement atomique ren-

1. $CH^3\text{-}CH.OH\text{-}CH^3 + O = H^2O + CH^3\text{-}CO\text{-}CH^3$

Alcool isopropylique secondaire — Acétone.

2. Prenons un seul exemple entre mille. Les acides, disons-nous, renferment un ou plusieurs groupes CO.OH. Cela permet d'expliquer d'une façon très-simple la transformation pyrogénée d'un très-grand nombre d'acides : l'acide carbonique qui se dégage provient du groupe CO.OH.

$$C^6H^5\text{-}CO.OH = C^6H^6 + CO^2$$
Acide benzoïque. — Benzine.

$$C^6H^4\langle{}^{CO.OH}_{CO.OH} = C^6H^6 + 2CO^2$$
Acide phtalique. — Benzine.

$$C^6H^4\langle{}^{OH}_{CO.OH} = C^6H^5\text{-}OH + CO^2$$
Acide salicylique. — Phénol.

$$C^6H^2(OH)^3\text{-}CO.OH = C^6H^3(OH)^3 + CO^2$$
Acide gallique. — Pyrogallol.

$$C^6(CO.OH)^6 = C^6H^6 + 6CO^2$$
Acide mellique. — Benzine.

ferme un plus grand nombre d'atomes. Il faut en prendre son parti : les problèmes que la science est appelée à résoudre ne sont pas toujours simples, et dans le cas présent il s'agit en réalité d'une petite difficulté qui ne peut rebuter que les amateurs de la science facile. Ceux-là ignorent généralement le fait de l'existence d'alcools amyliques et d'amylènes isomériques : leur opinion importe peu, et il est inutile de s'en préoccuper.

VI

Les formules de constitution reposent sur le principe de la saturation réciproque des atomes ou de l'enchaînement atomique, principe qui découle de la notion de l'atomicité, dont il est la conséquence la plus importante. Il prend sa source dans les faits, et il offre une utilité pratique, car les chimistes s'en servent journellement dans les discussions relatives à la constitution des corps et à l'interprétation de leurs propriétés. Mais il importe de faire, ou plutôt de renouveler une réserve sur la signification de ces formules de constitution. Si elles indiquent les relations entre les atomes, elles n'ont pas la prétention de marquer leur position dans l'espace. Ce dernier problème, qui est relatif à la forme des molécules, sort du domaine de la chimie positive, bien que cette science puisse fournir des éléments pour sa solution future. Il a été abordé pourtant, et nous croyons devoir placer ici quelques remarques sur ce sujet.

Une molécule formée de deux atomes, comme l'acide chlorhydrique, possède évidemment une forme simple et qui est linéaire, si nous considérons non les atomes eux-mêmes, mais les positions moyennes de leurs centres de gravité.

Le chlorure de sodium correspond à l'acide chlorhydrique; mais les molécules de ces corps ne sont comparables, que si on les considère à l'état gazeux. Solide et cristallisé, le chlorure de sodium est sans doute formé de plusieurs molécules. En supposant que dans un cube les huit sommets soient occupés par des atomes de chlore et de sodium, il faudrait quatre molécules de chlorure de sodium pour former un cube élémentaire de cette substance. Des considérations analogues s'appliquent

à d'autres corps solides qui peuvent être formés par des agrégations de molécules : le dimorphisme s'explique par la diversité de ces agrégations moléculaires.

Une molécule formée de trois atomes, telle que l'eau, peut être constituée de telle sorte que l'un des atomes, l'oxygène par exemple, étant placé au centre d'un cercle, les deux autres occupent l'extrémité d'un diamètre.

Dans l'ammoniaque, nous avons quatre atomes, un d'azote et trois d'hydrogène, et il est probable que ces derniers sont distribués symétriquement autour de l'atome. d'azote Considérés dans leurs positions moyennes, tous les quatre peuvent être situés dans un même plan, mais il peut en être autrement.

Plus complexe est le cas d'une molécule formée de cinq atomes, telle que le gaz des marais ou méthane. L'hypothèse la plus plausible consiste à admettre encore ici que les quatre atomes d'hydrogène sont distribués symétriquement autour de l'atome de carbone. On peut imaginer que ce dernier est placé au centre d'un tétraèdre régulier, dont les quatre atomes d'hydrogène occuperaient les quatre sommets.

Retenons un instant cette hypothèse : elle est susceptible d'un développement important, dû à MM. Le Bel et Van't Hoff, et que nous avons voulu présenter. A vrai dire, nous ne considérons ici qu'un cas particulier d'une proposition plus générale qui a été énoncée par ces chimistes : mais cet exposé simplifié suffira pour faire comprendre leur pensée.

On peut faire dériver un très-grand nombre de composés organiques du gaz des marais, envisagé comme un type de combinaison.

En effet, les atomes d'hydrogène peuvent être remplacés par d'autres éléments ou groupes d'éléments, et en particulier par des groupes carbonés. Une variété immense de combinaisons peuvent résulter de ces substitutions, et la molécule va s'accroître en raison de la complication des groupes dont il s'agit. Mais l'atome de carbone primitif en formera en quelque sorte le noyau [1]. Supposez qu'aux quatre atomes d'hydrogène soient substitués quatre groupes identiques, quatre groupes éthyliques, par exemple, la forme de la molécule sera symétrique, comme elle l'était auparavant; et, si cette forme est un tétraèdre régulier, un plan passant par une arête et par le

1. Sans qu'il faille admettre pour cela qu'il se trouve dans un état particulier.

centre de figure, occupé par l'atome de carbone, couperait la molécule en deux moitiés symétriques. Ce plan de symétrie comprendrait deux des sommets, les deux autres étant situés sur une perpendiculaire à ce plan et à égale distance.

Supposez maintenant que, des quatre atomes d'hydrogène du gaz des marais, deux soient remplacés par des groupes, et que ceux-ci soient situés dans le plan dont il s'agit, ce plan coupera encore la molécule en deux moitiés symétriques; les deux autres atomes d'hydrogène seront situés sur une ligne droite perpendiculaire à ce plan, chacun à égale distance, et, si ce plan était un miroir, l'image de l'un des atomes d'hydrogène coïnciderait avec l'autre atome. Il n'en sera plus de même lorsque la substitution se sera étendue à un troisième atome d'hydrogène, de telle sorte que la molécule renferme maintenant trois éléments ou groupes dissemblables R, R', R''; dans ce cas, les éléments de chaque côté du plan passant par H et R seront R' et R'', et ceux situés de chaque côté du plan passant par R' et R'' seront H et R : ils sont dissemblables dans les deux cas, et la structure de la molécule sera dissymétrique. Cette dissymétrie moléculaire, ainsi définie par MM. Le Bel et Van't Hoff, est la cause du pouvoir rotatoire.

Prenons pour exemples les acides propionique, lactique, tartrique.

L'acide propionique est un dérivé bisubstitué du gaz des marais.

Gaz des marais.	Acide propionique.
H H-C-H H	CH^3 H-C-H CO-OH

Qu'on suppose la molécule coupée par un plan, de telle sorte que CH^3, C et CO.OH soient situés dans ce plan, les deux moitiés seront symétriques, un atome d'hydrogène étant situé à droite et à gauche : l'acide propionique n'exerce pas le pouvoir rotatoire.

L'acide lactique est un dérivé trisubstitué du gaz des marais, de la forme

CH^3
H-C-OH
CO-OH

Acide lactique.

Dans ce cas, le plan passant par CH^3, C, CO. OH ne sera plus un plan de symétrie, car, des deux atomes d'hydrogène symé-

triques qui existaient dans l'acide propionique, l'un a été remplacé par le groupe OH; la molécule sera donc dissymétrique : l'acide lactique exerce le pouvoir rotatoire.

Il en sera de même de l'acide tartrique, qui peut être envisagé pareillement comme un dérivé trisubstitué du gaz des marais, rentrant dans la formule générale

R
H-C-R′
R″

L'acide tartrique étant

CO-OH
H-C-OH
CH-OH
CO-OH

on voit qu'un des atomes de carbone est en rapport avec un atome d'hydrogène et avec trois groupes différents, R″ étant dans ce cas $\frac{\text{CH-OH}}{\text{CO-OH}}$. D'après ce qui a été dit plus haut, la structure de la molécule est dissymétrique.

Mais, dira-t-on, l'acide lactique de fermentation est inactif et beaucoup d'autres corps qui présentent une structure analogue le sont pareillement. M. Le Bel résout la difficulté en faisant observer que, dans un dérivé bisubstitué du gaz des marais, la troisième substitution peut se faire d'un côté ou de l'autre, à droite ou à gauche, et que les composés dissymétriques ainsi formés sont en réalité un mélange en proportions égales de corps dextrogyres et de corps lévogyres, et sont par conséquent neutres.

Ajoutons que les raisonnements qui précèdent impliquent une hypothèse : celle de la fixité des atomes d'hydrogène et des groupes, les uns par rapport aux autres, dans les types CHR^2R' et $CHRR'R''$. S'il n'en était pas ainsi, si les atomes d'hydrogène et les groupes qui les remplacent pouvaient s'intervertir à chaque instant dans ce système et occuper alternativement toutes les positions, la dissymétrie moléculaire, telle qu'elle vient d'être définie, ne pourrait pas produire son effet, car dans la masse des molécules on trouverait à chaque instant et en proportions égales des combinaisons dissymétriques opposées, et par conséquent la neutralité optique. Au reste, le grand fait de l'isomérie démontre la stabilité des positions relatives des atomes et des groupes, pour un nom-

bre immense de combinaisons. Ne savons-nous pas que pour déterminer, dans une combinaison donnée, cette migration d'atomes ou de groupes qui engendre l'isomérie, il faut l'intervention d'une force physique ou d'un agent chimique, d'une forte élévation de température, par exemple. Les innombrables isoméries des innombrables dérivés de la benzine pourraient-elles avoir lieu si les 6 atomes d'hydrogène de la benzine n'étaient pas rivés chacun à son atome de carbone, exécutant dans son voisinage, et sans jamais le quitter, tant que le composé subsiste, les mouvements qui constituent une partie de l'énergie totale de la molécule?

Nous nous bornerons à ces courtes observations, qui ont fait comprendre, ce semble, l'intérêt qui s'attache à l'essai de MM. Le Bel et Van't Hoff.

Biot a souvent insisté sur la dissymétrie moléculaire comme cause du pouvoir rotatoire, et sur le secours que cette remarquable propriété physique de certains corps apporterait un jour à l'étude de leur constitution. C'était une promesse, et l'on pouvait la faire à l'époque où M. Pasteur a montré la relation qui existe entre le pouvoir rotatoire et la dissymétrie cristalline. Mais, pour les corps liquides ou dissous, il ne s'agit plus de cristaux, il s'agit de molécules, et les considérations relatives à la dissymétrie moléculaire sont sorties en quelque sorte des entrailles de la chimie pure. Elles ont été déduites de la théorie de l'atomicité, et se rattachent aux idées modernes sur l'enchaînement des atomes dans les combinaisons.

CHAPITRE IV

HYPOTHÈSES SUR LA CONSTITUTION DE LA MATIÈRE.

I

Nous voici au terme de cette longue exposition, et il faut conclure.

Nous avons indiqué les origines et poursuivi le développement de cette théorie célèbre des atomes, qui, dès les premiers âges de la civilisation, s'est présentée à l'esprit humain, curieux tout autant de pénétrer dans l'intimité de la matière que de sonder les profondeurs infinies de l'espace. Et ce n'est pas sans raison qu'on a comparé le « petit monde » où tourbillonnent les atomes au grand monde où roulent les astres. Dans l'un et l'autre, tout est mouvement. Il faut remonter à l'origine même de l'atomisme pour trouver cette conception d'atomes en mouvement. C'est l'esprit (νοῦς) qui leur donne l'impulsion, d'après Anaxagore. Selon Démocrite d'Abdère, ils se meuvent perpétuellement de par leur nature même : la force qui les anime agit fatalement. Ils ne diffèrent point par leur essence, nous dirions aujourd'hui par leur qualité chimique, mais bien par leurs dimensions, car ils ont une étendue sensible; ils diffèrent aussi par leur forme. Lourds, ils tombent dans les profondeurs de l'espace; plus légers, ils s'élèvent dans l'air. Les uns sont à surface lisse; d'autres présentent des aspérités, des dards, des crocs. Le mouvement qui les entraîne les met naturellement en rapport, sans qu'ils s'attirent réciproquement : tantôt il les agglomère, tantôt il les sépare, et c'est ainsi que toutes choses se forment ou se détruisent. Limités dans leur

étendue, et par leur surface, ils ne sauraient se confondre avec le milieu où ils se meuvent. Ce milieu, c'est le vide.

Ainsi, on trouve, à l'origine même des idées atomiques, cette distinction entre le « vuide et le plein », qui se maintiendra à travers les âges et qui apparaît comme une des solutions que l'esprit humain peut donner au problème de la constitution de la matière. C'est l'hypothèse de la discontinuité de la matière, généralement adoptée aujourd'hui, avec cette variante toutefois que le vide a fait place à un milieu très-raréfié, élastique, vibrant : l'éther.

Une autre hypothèse est celle d'une matière continue remplissant tout l'espace, à des degrés de densité divers. Descartes penchait vers cette dernière. L'étendue étant la propriété essentielle des corps, il n'y a pas de corps sans étendue, ce qui exclut l'idée de particules indivisibles, c'est-à-dire d'atomes. Il n'y a pas non plus d'étendue sans corps, partant point de vide.

La même conception découle de l'hypothèse dynamique que les philosophes allemands ont professée au commencement de ce siècle. Soit que, d'après Kant, la matière existe par elle-même et soit douée de deux forces contraires, une attractive et une répulsive, soit qu'elle résulte seulement du conflit de ces deux forces, comme le voulait Schelling, elle est continue et par conséquent divisible à l'infini. La combinaison chimique résulte du mélange de corps hétérogènes qui se pénètrent réciproquement, et cette pénétration est tellement intime qu'on ne retrouve dans la combinaison ni les propriétés, ni même la substance des composants : c'est une nouvelle substance qui s'est formée et la plus petite particule de celle-ci est entièrement semblable à la masse tout entière.

Le vague des idées dynamiques de Schelling nous frappe aujourd'hui. Une force ne peut pas exister par elle-même : elle doit émaner de quelque chose ou s'appliquer à quelque chose qui existe en dehors d'elle et doit se manifester par un mouvement. Et comment concevoir un mouvement sans mobile? A cette notion de force, d'ailleurs difficile à définir, on peut substituer la notion de mouvement. Dans l'hypothèse de la continuité de la matière, la masse qui remplit l'univers tout entier est dans un état permanent de mouvement vibratoire. Des ondes s'y propagent en divers sens et s'y croisent, comme les ondes produites à la surface des eaux se propagent et se croisent avec d'autres ondes. De l'intersection de ces systèmes

d'ondes résultent des surfaces nodales et des points nodaux, et par conséquent des portions limitées de la matière. La diversité de la matière résulterait de la diversité des systèmes d'ondes qui la traversent et l'on peut concevoir, à la rigueur, que ces portions ainsi limitées, ces tranches vibrantes, ces concamérations, si l'on veut, représentent les particules de la matière qui entrent en conflit dans les réactions chimiques.

Ceci est une hypothèse et elle paraît peu plausible et vague, au moins sous cette forme. Il n'en est pas ainsi d'une conception de sir William Thompson qui a donné récemment de ces portions limitées de matière vibrant au sein d'un milieu continu une définition saisissante que nous exposerons plus loin.

II

Mais considérons de plus près l'hypothèse de la discontinuité de la matière, qui serait formée de molécules et d'atomes en mouvement, dans un milieu qui remplit tout l'univers et qui pénètre tous les corps, l'éther.

Les atomes ne sont pas des points matériels : ils ont une étendue sensible et sans doute une forme déterminée; ils diffèrent par leurs poids relatifs et par les mouvements dont ils sont animés. Ils sont indestructibles, indivisibles par les forces physiques et chimiques auxquelles ils servent, en quelque sorte, de points d'application. La diversité de la matière résulte de différences primordiales, éternelles dans l'essence même de ces atomes et dans les qualités qui en sont la manifestation.

Les atomes s'attirent les uns les autres et cette attraction atomique est l'affinité. C'est sans doute une forme de l'attraction universelle, mais elle en diffère par la raison que, si elle obéit à l'influence de la masse, elle dépend aussi de la qualité des atomes. L'affinité est élective, comme on dit depuis cent ans. Elle engendre des agrégations d'atomes, des molécules, des combinaisons chimiques. Dans celles-ci les atomes ne sont plus libres de leurs mouvements, ils les exécutent d'une façon coordonnée en quelque sorte, et constituent un système où tout est solidaire et où ils sont assujettis. C'est la molécule. Celle-ci a une masse déterminée, un centre de gravité et des mouvements propres. L'énergie de

ces mouvements moléculaires détermine une condition physique très-importante : la température. Nous y reviendrons plus loin.

L'éther n'est point le vide : c'est un milieu formé par une matière très-raréfiée, élastique, agitée par des vibrations perpétuelles qui se transmettent de la matière atomique à l'éther et de l'éther à la matière atomique. Est-ce un milieu homogène, continu? est-il formé lui-même par des atomes de second ordre, sortes de monades, qui formeraient, par leur agrégation, la matière pondérable elle-même? C'est une question que l'on peut poser, mais qu'il est impossible de résoudre. Poisson penchait vers l'hypothèse de la discontinuité de l'éther : il lui semblait difficile d'admettre que les vibrations lumineuses pussent se propager transversalement dans un milieu continu. Tel qu'il est, ce milieu insaisissable et impondérable a pourtant une densité, et, d'après une hypothèse renouvelée de Lesage, celle des atomes transmondains, c'est l'effort de ce fluide qui ferait graviter les uns vers les autres les astres du monde visible.

Ce milieu est donc l'intermédiaire entre toutes les parties de l'univers. Messager rayonnant, il reçoit et nous transmet, sous forme de lumière et de chaleur, les radiations, c'est-à-dire les vibrations que lui impriment le soleil et les étoiles les plus lointaines, et renvoie dans l'espace celles qui proviennent de notre monde solaire. Et le même échange s'établit dans le domaine infini des infiniment petits. Les atomes et les molécules qui se meuvent avec des vitesses diverses dans ce milieu impressionnable lui communiquent une partie de leur énergie, qui s'y propage sous forme de chaleur rayonnante ou de lumière et, réciproquement, les ondes calorifiques et lumineuses de l'éther qui viennent effleurer les atomes ou les groupes d'atomes augmentent l'amplitude de leurs trajectoires et l'énergie de leurs mouvements vibratoires. Et c'est cette communication incessante de mouvements, cet échange perpétuel d'énergie entre l'éther et la matière atomique, qui donne lieu aux phénomènes les plus importants de la physique et de la chimie.

Entre ces phénomènes si variés, l'hypothèse des atomes établit des relations que nulle autre théorie n'avait prévues et qui sont si simples et si connues aujourd'hui, qu'il est presque superflu de les rappeler.

Voici un cristal. Sous le microscope, sa masse apparaît com-

pacte et homogène. Entre les faces ou les plans de clivage, nulle solution de continuité. Et pourtant la matière n'y est pas continue, et, s'il s'agit d'un corps composé, elle n'y est pas homogène. Les plus petits rudiments des cristaux sont formés par des agrégations sans nombre de molécules semblables et semblablement disposées. Chacune de ces molécules est formée d'atomes, en nombre plus ou moins considérable. Ils sont placés à des distances sensibles par rapport à leurs dimensions, et vibrent d'une façon coordonnée, formant des systèmes en équilibre dont chacun est animé de mouvements déterminés et se trouve en rapport avec des systèmes du même genre. Pour le corps solide dont il s'agit, les systèmes atomiques, c'est-à-dire les molécules qui le forment, conservent leurs positions respectives et sont comme orientés et enchaînés les uns à l'égard des autres, quoique chacun ait son orbite et une certaine liberté d'allures. C'est la cohésion, disons-nous, qui maintient les molécules dans leurs sphères ; c'est l'affinité qui maintient les atomes dans les limites plus étroites de la molécule. Mais, qui sait, au fond, ces forces sont peut-être de même nature. Seulement, elles agissent à des distances différentes, et, sous l'influence des mêmes causes, elles vont se manifester diversement, donnant lieu, l'une à des phénomènes physiques, et l'autre à des phénomènes chimiques, ces derniers n'étant en quelque sorte que la continuation des autres.

Fournissez, en effet, de la chaleur à un corps solide [1] formé de molécules ainsi constituées. Elle pourra produire, indépendamment d'un travail extérieur, trois effets différents :

Premièrement, une élévation de température par l'accroissement de l'énergie vibratoire moléculaire.

En second lieu, une augmentation de volume par l'écartement des atomes et des molécules, et cet écartement devenant très-considérable, un changement d'état : le solide se fait alors liquide, le liquide se fait gaz. Dans ce dernier cas, l'écartement des molécules est devenu considérable par rapport aux dimensions de ces dernières. Mais, quel que soit l'effet physique produit dans cet ordre de phénomènes, la chaleur qui a disparu comme telle a effectué un travail : le mouvement vibratoire qui a été communiqué aux molécules sous forme de chaleur a succombé dans la lutte contre les forces

1. Voir la note 4 de la page 246

moléculaires ou, en d'autres termes, a produit le travail représenté par la dilatation, la diminution de la cohésion et le changement d'état.

Ce sont des phénomènes physiques que nous venons d'analyser. La chimie va suivre : car, en troisième lieu, la chaleur, agissant sur les atomes eux-mêmes qui composent la molécule, en amplifie les trajectoires, de telle sorte que l'équilibre qui existait dans le système peut se rompre, les atomes d'un système donné arrivant dans la sphère d'action des atomes d'un autre système. De cette rupture, de ce conflit, vont résulter de nouveaux systèmes d'équilibre, c'est-à-dire de nouvelles molécules. Là commencent les phénomènes de dissociation, de décomposition et, inversement, de combinaison, qui sont du ressort de la chimie : ils ne sont, comme on le voit et comme nous l'avons dit plus haut, que la continuation des phénomènes physiques, la même hypothèse, celle de molécules formées d'atomes, s'appliquant aux uns et aux autres avec une égale simplicité.

C'est la chaleur qui met les atomes en mouvement : ils en ont absorbé en se séparant les uns des autres, la rupture de l'équilibre moléculaire qui marque la fin de l'état de combinaison ayant exigé la consommation d'une certaine quantité de chaleur. Cette chaleur ainsi absorbée a restitué aux atomes l'énergie qu'ils possédaient avant la combinaison et qui représente l'affinité. Ils vont la perdre de nouveau lorsque, arrivant dans la sphère d'action d'autres atomes, ils fixeront en quelque sorte ces derniers et seront fixés par eux, de manière à former de nouveaux systèmes d'équilibre, de nouvelles molécules, où désormais ils vont vibrer et se mouvoir de conserve. Et cette action est réciproque : la nouvelle combinaison ne peut se former qu'à la condition que les mouvements des atomes qui la constituent s'adaptent en quelque sorte les uns aux autres et se coordonnent, perdant quelque chose en énergie vibratoire et en énergie potentielle. De là le dégagement de chaleur. On voit aussi que cette adaptation doit exiger certaines conditions de modalité. Des mouvements quelconques ne peuvent pas se coordonner de la même façon, et l'harmonie des mouvements moléculaires doit être influencée par le mode des mouvements atomiques. Cette circonstance, jointe aux différences inhérentes à la nature même des atomes, détermine la variété des systèmes d'équilibre ou, en d'autres termes,

les différentes formes de combinaison. Là intervient une propriété particulière des atomes très-différente de leur énergie chimique. Pour la distinguer de l'affinité, nous avons nommé atomicité cette propriété des atomes, et nous supposons qu'elle est liée à leur nature même et à leurs modes de mouvements.

Mais quoi! ces mouvements divers, qui agitent continuellement les molécules et les atomes, mouvements vibratoires, mouvements de rotation, auxquels s'ajoutent des mouvements de glissement pour les liquides, de progression rectiligne pour les gaz, tous ces mouvements ne sont-ils pas pour les systèmes moléculaires des causes d'instabilité? C'est le contraire qui a lieu. Immobiles, les agrégations atomiques seraient plus instables qu'elles ne le sont à l'état de mouvement : l'exemple vulgaire du bicycle ne montre-t-il pas l'influence du mouvement sur la stabilité de l'équilibre?

III

Nous avons mentionné plus haut les différences inhérentes à la nature même des atomes et à leurs modes de mouvements comme déterminant la nature et la forme des combinaisons chimiques. Les mouvements moléculaires ont été dans ces derniers temps l'objet de travaux importants, qui ont porté principalement sur la constitution physique des gaz et qui ont eu pour conséquence des révélations inattendues non-seulement sur les mouvements et les vitesses, mais encore sur les distances réciproques et les dimensions absolues des dernières particules. Est-ce là une illusion, une fantaisie scientifique? Non, c'est un essai sérieux, un puissant effort qui a été tenté par des physiciens et des géomètres de premier ordre et qui nous paraîtrait digne d'être noté, quand bien même l'avenir dût en démontrer l'insuffisance. Nous en dirons donc quelques mots en terminant cet exposé, et en avertissant le lecteur que nous pénétrons dans un monde invisible, inabordable par l'expérimentation directe, mais en ajoutant que les hypothèses qui y donnent accès peuvent être vérifiées dans quelques-unes de leurs conséquences et acquérir par là quelque degré de probabilité.

Daniel Bernouilli a émis le premier l'idée que les gaz sont formés par de petites particules matérielles, animées de mouvements rectilignes très-rapides, et que la tension des fluides

élastiques résulte du choc de leurs molécules contre les parois des vases qui les renferment. C'est là l'origine de la théorie cinétique des gaz, qui a été reprise par MM. Herapath, Joule, Krönig et dont le principal auteur est M. Clausius. M. Clerk Maxwell y a apporté des développements très-importants.

La loi de Mariotte apparaît comme une conséquence naturelle de cette hypothèse sur la constitution des gaz. Qu'une masse gazeuse, composée d'un nombre immense, mais déterminé de particules, soit contenue dans un espace clos, par exemple dans le cylindre d'une machine pneumatique, la pression exercée sur le piston sera déterminée par les composantes normales des chocs des molécules pendant l'unité de temps; que le volume de ce gaz soit réduit, le nombre des particules augmentera, ainsi que la somme des chocs : la pression subira donc une augmentation proportionnelle.

Le volume restant constant, la pression augmentera pareillement par une élévation de température. Dans ces conditions, le nombre des particules est resté le même; leurs masses sont demeurées constantes, mais leurs vitesses et par conséquent le nombre des chocs ont augmenté, et c'est précisément la force vive ou l'énergie totale des mouvements moléculaires qui donne la mesure de la température.

D'après ce qui précède, on voit qu'il existe une relation entre la pression ou la tension d'un gaz et, d'autre part, les vitesses de ses molécules, leur masse individuelle et leur nombre dans l'unité de volume. A ces deux derniers facteurs, on peut substituer la notion de densité qui est la masse de l'unité de volume. On voit donc que les vitesses absolues des molécules peuvent être calculées en fonction de la pression et de la densité des gaz. Et ces calculs ont été effectués par M. Clausius. D'après lui, les molécules d'air se meuvent avec une vitesse moyenne de 485 mètres par seconde et les molécules d'hydrogène avec une vitesse moyenne de 1844 mètres. Un projectile qui serait lancé verticalement avec une vitesse de 485 mètres à la seconde s'élèverait à une hauteur de 12,000 mètres avant de retomber.

Les molécules gazeuses qui se meuvent avec une telle vitesse peuvent-elles parcourir librement d'aussi grandes distances? Non; leur nombre est tellement immense, qu'à chaque instant elles arrivent en conflit, s'entre-choquent et rebondissent, de telle sorte que, dans une masse gazeuse formée par

des molécules de même espèce, celles-ci se meuvent dans tous les sens, avec des vitesses variables et, entre deux chocs, dans des directions sensiblement rectilignes. Qu'arrive-t-il lorsqu'un gaz ainsi constitué est mélangé avec un autre, sans qu'il y ait action chimique? Les molécules des deux fluides vont se répandre dans l'espace qui leur est offert ; les unes et les autres, conservant leurs vitesses, vont s'entre-choquer, de telle sorte que la somme des chocs représente la pression totale que le mélange exerce; en d'autres termes, les pressions des deux gaz vont s'ajouter : c'est la loi de Dalton, qui découle, elle aussi, comme une conséquence naturelle, de l'hypothèse de Daniel Bernouilli.

Ce sont des gaz parfaits que nous venons de considérer. Leurs molécules, affranchies de toute cohésion, n'exercent les unes sur les autres ni attraction ni répulsion, et, si elles entrent en conflit, c'est le hasard qui les fait rencontrer. Mais en réalité ces gaz parfaits n'existent pas. Lorsque les molécules gazeuses se rapprochent à de très-petites distances, la cohésion commence à exercer une influence sensible, mais passagère, parce qu'elle décroît très-rapidement avec la distance. De là les perturbations de la loi de Mariotte et les inexactitudes de la loi de Dalton. De là aussi quelques légères inflexions dans les chemins moléculaires, lorsque les particules sont sur le point de se toucher.

Les considérations qui précèdent sont d'ordre physique et s'appliquent aux molécules. Celles-ci peuvent être formées de plusieurs atomes, retenus par l'affinité dans leurs sphères d'action réciproques : ces atomes ont leurs mouvements particuliers, leur énergie propre dans le système dont ils font partie et sont entraînés, avec lui, dans les voies moléculaires.

Les vitesses moléculaires moyennes [1] sont différentes pour les divers gaz, à la même température; les chemins rectilignes parcourus entre deux chocs successifs le sont pareillement. Les auteurs de la théorie cinétique des gaz, MM. Clausius et Clerk Maxwell, ont cherché à calculer et les longueurs moyennes de ces chemins et la fréquence des chocs pendant l'unité de

1. Nous considérons ici les vitesses *moyennes*, et nous ajoutons que dans une masse gazeuse homogène, c'est-à-dire formée des mêmes molécules, toutes ne se meuvent pas avec les mêmes vitesses; en réalité, il s'en trouve qui sont douées de vitesses très-différentes. Ceci a été établi par M. Clerk Maxwell.

temps. Et ces grandeurs peuvent être déterminées en valeur absolue si l'on introduit dans le calcul certains facteurs que donne l'expérience. Un des facteurs dont il s'agit est le coefficient de frottement des gaz.

Une masse gazeuse qui est en mouvement à la surface d'un corps solide tend à transmettre, par une sorte de frottement, une portion de ce mouvement à ce corps. Il y a donc un ralentissement du mouvement des particules gazeuses dans la couche qui est immédiatement en contact avec le corps solide : c'est ce qu'on nomme le frottement externe. Mais la couche dont il s'agit, subit à son tour une espèce d'entraînement de la part de la couche voisine, qui se meut plus vite qu'elle et qui lui transmet une portion de son mouvement de masse. Il y a donc ralentissement d'un côté, accélération de l'autre : c'est ce qu'on nomme le frottement interne. Mais cette transmission de mouvement ne peut pas avoir lieu sans perte, une portion du mouvement de masse étant convertie en mouvement calorifique. Tout frottement dégage de la chaleur. Et le mouvement calorifique a cela de particulier que les molécules se meuvent dans tous les sens, tandis qu'elles sont entraînées dans le même sens dans un courant gazeux. Le frottement interne qu'exercent les unes sur les autres les différentes couches d'un gaz en mouvement a donc pour effet un dégagement de chaleur, c'est-à-dire une accélération du mouvement moléculaire. Cette transmission de mouvement ne peut s'effectuer que par le choc des molécules, et l'on voit qu'il existe une relation entre le frottement interne des gaz d'une part et, d'autre part, le nombre et l'énergie des chocs pendant l'unité de temps. Le nombre des chocs dépend lui-même de la vitesse et des distances parcourues par les molécules entre deux chocs. En un mot, le coefficient de frottement des gaz, qui a été déterminé par l'expérience, peut être exprimé en fonction de la densité du gaz, de la vitesse moléculaire et des distances parcourues entre deux chocs, c'est-à-dire des chemins moléculaires. On a donc pu calculer ces derniers. Sans vouloir citer ici les nombres obtenus pour les différents gaz, nous dirons seulement que la distance parcourue par une molécule d'air entre deux chocs, à la température de 0° et sous la pression normale, a été évaluée en moyenne et approximativement, l'air étant un mélange, à 95 millionièmes de millimètre, ce qui est une grandeur environ 25 fois plus petite

que la plus petite grandeur visible au microscope. Le nombre des chocs que subit une telle molécule pendant une seconde serait de 4,700 millions, en supposant qu'elle se meuve avec une vitesse moyenne de 447 mètres.

On est allé plus loin. La connaissance des vitesses qui animent les molécules et de la fréquence de leurs chocs a permis de tirer des inductions sur leurs distances, sur leurs diamètres et sur leurs volumes, car n'est-il pas vrai que les longueurs des chemins moléculaires dépendent de la fréquence des chocs et que celle-ci doit être influencée par la grosseur des projectiles? Ici, nous ne citerons pas de chiffres et nous contentons d'indiquer la marche des idées.

D'autres considérations ont été invoquées pour la détermination approximative des diamètres moléculaires : en premier lieu, le rapport qui existe entre la densité d'un gaz et celle du liquide qui résulte de sa condensation. M. Loschmidt, sir William Thomson, M. Clerk Maxwell se sont engagés dans cette voie. Voici un mot d'explication à ce sujet.

Si l'on pouvait supposer que les molécules gazeuses fussent amenées au contact par la liquéfaction, la relation qui existe entre le volume réel qu'occupent les molécules matérielles dans l'unité de volume d'un gaz et ce volume serait donnée évidemment par le rapport entre les densités à l'état gazeux et à l'état liquide. C'est ce rapport que M. Loschmidt désigne sous le nom de coefficient de condensation : or le diamètre moléculaire [1] peut être exprimé en fonction de ce coefficient et de la longueur moyenne des chemins moléculaires, c'est-à-dire en fonction de deux quantités connues. Il est certain que les valeurs ainsi calculées doivent être trop fortes et représentent plutôt une limite supérieure, car la supposition que la liquéfaction amène les molécules au contact est évidemment inexacte. Mais on comprend qu'il ne s'agit ici que de valeurs approchées. Néanmoins c'est une chose digne de remarque que

1. Il s'agit ici non pas précisément du diamètre de la molécule matérielle, mais du rayon de ce que M. Clausius appelle la sphère moléculaire. La sphère moléculaire est la portion de l'espace qui appartient à la molécule et dans laquelle nulle autre molécule ne peut pénétrer.

Ces sphères d'action moléculaires occuperaient, d'après M. Clausius, un volume huit fois plus considérable que les molécules elles-mêmes. Citons quelques chiffres pour fixer les idées. M. Clausius admet que dans un centimètre cube d'air les molécules matérielles n'occupent qu'un tiers de millimètre cube, c'est-à-dire la 3000e partie de l'espace total, et que les sphères d'action moléculaires en occupent la 400e partie environ.

les résultats numériques ainsi obtenus ont été confirmés d'une façon satisfaisante à l'aide d'une méthode très-différente qui a été employée récemment par M. Van der Waals.

Ce physicien a essayé d'évaluer les grandeurs moléculaires en prenant pour point de départ les perturbations de la loi de Mariotte. Nous avons dit plus haut que la cohésion des gaz est une des causes de ces perturbations : l'étendue matérielle des molécules en est une autre, car il est évident que l'espace dans lequel les molécules peuvent exécuter leurs évolutions n'est pas, en réalité, celui qu'occupe le gaz lui-même : il diffère de ce dernier de toute l'étendue des volumes moléculaires. On conçoit donc que les expériences de V. Regnault sur la compressibilité des gaz aient pu fournir des données pour le calcul d'une constante représentant l'étendue matérielle des molécules, une des causes des perturbations de la loi de Mariotte. La même constante a été calculée par M. Van der Waals d'après les variations du coefficient de dilatation, et les valeurs obtenues ont été un peu plus faibles dans ce cas. Et de quelles valeurs s'agit-il ici? Il s'agit de millionièmes ou de fractions de millionièmes de millimètre. Cet ordre de grandeurs exprimerait les diamètres des molécules et aussi leurs distances respectives. Remarquons que cette échelle n'a rien d'extraordinaire pour les physiciens. Les longueurs d'ondes lumineuses ne sont-elles pas exprimées en centaines de millionièmes de millimètre? Et à ce propos nous devons rappeler que Cauchy a fait remarquer autrefois que la distance des molécules dans un milieu réfringent devait être en rapport avec les longueurs d'ondes. Il a démontré que la dispersion , c'est-à-dire la décomposition de la lumière blanche dans les diverses couleurs du spectre, ne pourrait pas avoir lieu, si les particules matérielles du corps réfringent étaient séparées par des distances infiniment petites par rapport aux longueurs d'ondes. Ces distances et ces longueurs doivent être des grandeurs du même ordre.

Mais revenons aux gaz. Les données acquises sur les diamètres des molécules ont permis de calculer approximativement leurs sections et leurs volumes. Pour l'air, ces deux grandeurs ne sont que de petites fractions, la première d'un carré, la seconde d'un cube dont le côté serait la millionième partie d'un millimètre.

On peut faire un pas de plus : les volumes moléculaires étant connus, on peut calculer le nombre des molécules dans l'unité

de volume des gaz et aussi leurs distances respectives et leurs poids absolus. Ici nous arrivons à des résultats numériques qui confondent l'imagination et dont on a quelque peine à saisir la signification réelle. Un centimètre cube d'air renfermerait 21 trillions de molécules, nombre qui représente 21 fois un million élevé à la troisième puissance [1]. Conformément à la règle d'Avogadro et d'Ampère, ce nombre serait le même pour les autres gaz. Supposez qu'un gaz soit tellement raréfié que la pression soit réduite à la millième partie d'une atmosphère, le nombre des molécules qu'il renferme sera encore prodigieux, puisqu'il ne serait que la millième partie du précédent. Seulement, dans cet air raréfié, les chemins moléculaires se seront notablement allongés et le nombre des chocs sera diminué en proportion. C'est ce qui explique la possibilité des mouvements du radiomètre.

Les poids atomiques, dont nous avons longuement traité dans cet opuscule, n'expriment que des relations pondérales. On a pu exprimer ces poids en valeur absolue, en partant des données acquises sur les dimensions des molécules et en tenant compte des densités. Si nous disons qu'il faut 10 trillions de molécules d'air et 144 trillions de molécules d'hydrogène pour faire un milligramme de ces gaz respectifs, donnerons-nous une idée saisissable et surtout donnerons-nous une idée exacte des valeurs dont il s'agit? On peut en douter. Et pourtant ces nombres ont été donnés. On les inscrit avec réserve, à titre de renseignement provisoire sur les limites que peut atteindre la divisibilité de la matière.

Au reste, ces résultats approximatifs sur l'étendue des particules matérielles et sur la densité de cette poussière moléculaire qui constitue les gaz sont confirmés, jusqu'à un certain point, par des faits bien connus. Une parcelle impondérable de musc ne suffit-elle pas pour parfumer l'air d'un appartement? MM. Kirchhoff et Bunsen n'ont-ils pas démontré que la 3 millionième partie d'un milligramme de chlorure de sodium suffit pour colorer en jaune la flamme d'un bec de gaz? Et, dans un ordre différent de phénomènes, M. Hofmann n'a-t-il pas reconnu que la rosaniline communique une coloration sensible à 100 millions de fois son poids d'alcool? Rappelons

1. C'est-à-dire 21 suivi de 18 zéros. Les mots billion et trillion n'ayant pas partout la même signification, j'ai cru devoir ajouter cette explication.

encore que Faraday a préparé des lames d'or dont il évalue l'épaisseur à la centième partie des longueurs d'ondes? En supposant qu'une telle lame renferme une seule couche de molécules, l'épaisseur d'une de ces dernières ne pourrait pas dépasser 5 millionièmes de millimètre, grandeur comparable à celles que nous avons citées. Tout le monde connaît les bulles de savon, mais on se fait difficilement une idée de l'extrême minceur de leurs parois. Dans les lames d'eau de savon que Plateau a formées, elle n'atteindrait pas, à beaucoup près, un millionième de millimètre. Sir William Thomson, qui s'est occupé de ce sujet, a démontré par le calcul qu'il n'est pas possible qu'une telle lame renferme plus d'une couche de molécules, ce qui donnerait pour le diamètre de ces molécules une valeur inférieure à celle que nous avons mentionnée, mais qui est dans le même ordre de grandeurs. Enfin une dernière et très-ingénieuse méthode pour apprécier le degré de divisibilité de la matière a été imaginée par sir William Thomson. Elle consiste à déterminer, avec l'électromètre qui porte son nom illustre, l'attraction voltaïque qui s'exerce entre une lame de zinc et une lame de cuivre superposée. Cette attraction est indépendante de l'épaisseur des lames et peut être évaluée par le travail qu'effectuerait la lame de zinc en s'élevant vers la lame de cuivre. Si l'on empilait des lames amincies de zinc et de cuivre, ce travail s'accroîtrait en raison du nombre des lames accumulées sur une épaisseur donnée. On peut évaluer ce travail mécanique en chaleur et calculer l'épaisseur qu'il faudrait donner aux lames pour que le travail effectué par une pile de lames d'un centimètre d'épaisseur représentât précisément la quantité de chaleur que dégagent le zinc et le cuivre pour former un alliage. En d'autres termes, on peut calculer la ténuité qu'il faudrait donner aux parcelles de zinc et de cuivre pour que leur action réciproque ne dégageât que la quantité de chaleur qu'on observe réellement dans la formation de l'alliage. Le résultat est celui-ci : l'épaisseur de ces lames ne peut pas être réduite au delà d'un trentième de millionième de millimètre. Il est approximatif, car le calcul comporte des incertitudes, et il s'agit là d'une limite inférieure; mais on remarquera que nous restons dans l'ordre des grandeurs qui sont déduites de la théorie cinétique des gaz.

IV

Cette théorie et surtout la loi de M. Maxwell sur la distribution des vitesses dans les molécules gazeuses sont fondées sur les lois mathématiques du choc des corps élastiques. Les molécules seraient-elles donc des projectiles doués d'élasticité? Il serait difficile d'admettre qu'il en fût ainsi si l'on voulait maintenir la conception, à laquelle s'était arrêté Newton, d'atomes durs, incapables d'être déformés. La difficulté n'est pas moindre si nous retenons l'hypothèse de molécules formées d'atomes enchaînés par l'affinité : et ce sont précisément ces molécules que nous avons considérées dans les gaz, comme se mouvant dans tous les sens et s'entre-choquant. Sont-elles douées d'élasticité en raison de leur sphère d'action qui s'étend au delà de leurs limites naturelles, comme le pense M. Clausius? Sont-elles entourées d'une enveloppe d'éther? On a dit cela, mais qui peut affirmer quelque chose en cette matière? Et puis une dernière difficulté subsiste. Ce monde invisible dans lequel on a essayé de pénétrer, par un effort qui honore l'esprit humain, a des dimensions finies. Il n'existe pas de quantité absolue, et dans ces petitesses inouïes il y a des grandeurs relatives. La chimie nous apprend qu'une molécule de mercure pèse 100 fois plus qu'une molécule d'hydrogène. C'est donc une grosse molécule relativement à l'autre, et pourquoi donc serait-elle indivisible? Je ne le comprends pas; je ne le prétends pas; seulement j'admets que les forces physiques et chimiques ne peuvent pas la diviser davantage, parce que autrement elle cesserait d'être du mercure. Il n'en est pas moins vrai que cette proposition de l'indivisibilité des atomes ne s'impose pas à mon esprit, et je suis obligé de convenir qu'il y a là une difficulté.

Dans ces derniers temps, une théorie a surgi qui semble donner une démonstration mathématique et même une représentation expérimentale de l'indivisibilité, bien plus, de l'individualité propre et éternelle des atomes : ce sont les atomes-tourbillons de sir William Thomson.

De ce mouvement tourbillonnant, nous donnerons une idée en rappelant aux chimistes les couronnes qui s'élèvent dans l'air calme lorsqu'une bulle d'hydrogène phosphoré a crevé à la

surface de l'eau, et, à tout le monde, ces cercles que certains fumeurs savent lancer dans l'air. On a construit un appareil qui permet de les produire à volonté. C'est une caisse en bois dont une paroi est percée d'une ouverture circulaire et dont la paroi opposée est formée par un drap fortement tendu. Dans l'intérieur de la caisse, on produit des fumées de chlorhydrate d'ammoniaque, et on les chasse en appliquant un coup sec contre la paroi élastique. On voit alors un anneau de fumée se dégager par l'ouverture et se propager librement dans la pièce. Tout est mouvement dans cet anneau, et, indépendamment du mouvement de translation, les particules de fumée roulent sur elles-mêmes et exécutent des mouvements de rotation dans chaque section de l'anneau. Ces mouvements ont lieu de l'intérieur de l'anneau vers l'extérieur, dans le sens du mouvement de translation, de telle sorte que la masse entière de l'air ou de la fumée qui forme l'anneau tourne sans cesse autour d'un axe circulaire qui en forme en quelque sorte le noyau. Ces mouvements de rotation ont cela de remarquable que toutes les particules qui sont situées sur une des lignes courbes qu'on peut tirer dans chaque section de l'anneau sont indissolublement liées dans leurs voies circulaires et ne peuvent jamais se quitter; de cette façon toute la masse de l'anneau-tourbillon sera toujours formée des mêmes particules. Ceci est un théorème qui a été démontré par M. Helmholtz en 1858. Ce grand savant a analysé les mouvements tourbillonnants qui existeraient dans un liquide parfait, affranchi de tout frottement. Il a prouvé que dans un tel milieu les anneaux-tourbillons, limités par un système de lignes-tourbillons [1], sont formés par une quantité invariable des mêmes molécules liquides, de telle sorte que les anneaux pourront se propager et même changer de forme sans que jamais la connexion de leurs parties constituantes puisse être rompue. Ils continueront à tourbillonner, et rien ne pourra les séparer ou les couper, rien ne pourra les détruire. Ceux qui existent dans le liquide y existeront éternellement, et de nouveaux tourbillons ne pourraient y être excités que par un acte de création.

Les tourbillons de fumée dont nous avons parlé plus haut donneraient de ces tourbillons liquides une image exacte s'ils se formaient et se propageaient dans un fluide parfait. Il n'en

1. Wirbelfäden und Wirbellinien.

est pas ainsi. Mais, tels qu'on peut les faire naître, ils peuvent servir à la démonstration de quelques propriétés de la matière tourbillonnante. Ils sont doués d'élasticité et peuvent changer de forme. Le cercle est leur position d'équilibre, et, lorsqu'ils sont déformés, ils oscillent autour de cette position, qu'ils finissent par reprendre. Mais, qu'on essaye de les couper, ils fuiront devant la lame, ou vont s'infléchir autour d'elle sans se laisser entamer. Ils offrent donc la représentation matérielle de quelque chose qui serait indivisible et insécable. Et lorsque deux anneaux se rencontrent ils se comportent comme deux corps solides élastiques : après le choc, ils vibrent énergiquement. Un cas singulier est celui où deux anneaux se meuvent dans la même direction, de telle sorte que leurs centres soient situés sur la même ligne et que leurs plans soient perpendiculaires à cette ligne; alors l'anneau qui est en arrière se contracte continuellement, tandis que sa vitesse augmente. Celui qui avait pris l'avance se dilate au contraire, sa vitesse diminuant jusqu'à ce que l'autre l'ait dépassé, et alors le même jeu recommence, de telle sorte que les anneaux se pénètrent alternativement. Mais, à travers tous ces changements de forme et de vitesse, chacun conserve son individualité propre, et ces deux masses circulaires de fumée se meuvent dans l'air comme quelque chose de parfaitement distinct et indépendant. Ces curieuses expériences ont été faites en Angleterre [1].

Donc M. Helmholtz a découvert les propriétés fondamentales de la matière tourbillonnante, et sir William Thomson a dit : Ce milieu parfait et ces tourbillons qui le parcourent représentent l'univers. Un fluide remplit tout l'espace, et ce que nous nommons matière sont les portions de ce fluide qui sont animées de mouvements tourbillonnants. Ce sont des légions innombrables de très-petites fractions ou portions, mais chacune de ces portions est parfaitement limitée, distincte de la masse entière et distincte de toutes les autres, non par sa substance propre, mais par sa masse et par ses modes de mouvements, qualités qu'elle conservera éternellement. Ces portions-là sont les atomes. Dans le milieu parfait qui les renferme tous, aucun d'eux ne peut changer ou disparaître, aucun d'eux ne peut naître spontanément. Partout les atomes de la même espèce sont constitués de la même façon et sont doués des mêmes

1. P. G. Tait. Lectures on some recent advances in physical Science, London 1876.

propriétés. Ne savons-nous pas, en effet, que les atomes d'hydrogène vibrent exactement selon les mêmes périodes, soit qu'on les chauffe dans un tube de Geissler, soit qu'on les observe dans le soleil ou dans la nébuleuse la plus éloignée ?

Telle est, en peu de mots, la conception des atomes-tourbillons. Elle rend compte d'une manière satisfaisante de quelques propriétés de la matière et de toutes les hypothèses sur la nature des atomes, c'est celle qui paraît offrir le plus de vraisemblance. On voit aussi qu'elle permet de faire revivre, et sous une forme plus acceptable que ne l'avait tenté Prout, l'antique hypothèse sur l'unité de la matière. Est-ce une idée absolument nouvelle? Non : elle est renouvelée de Descartes : tant il est vrai que, lorsqu'il s'agit de l'éternel et peut-être insoluble problème de la constitution de la matière, l'esprit humain semble tourner dans un cercle, les mêmes idées se perpétuant à travers les âges et se présentant, sous des formes rajeunies, aux intelligences d'élite qui ont cherché à sonder ce problème. Mais n'y a-t-il pas quelque différence dans la manière d'opérer de ces grands esprits? Sans aucun doute; les uns, plus puissants peut-être, mais plus aventureux, ont procédé par intuition; les autres, mieux armés et plus sévères, par induction raisonnée. Là est le progrès, là est la supériorité des méthodes modernes, et il serait injuste de prétendre que les efforts considérables dont nous avons été les témoins émus n'ont pas poussé l'esprit humain plus avant dans le problème ardu dont il s'agit que ne pouvaient le faire un Lucrèce et même un Descartes.

Un mot encore et nous avons fini.

On a pu voir, par ce qui précède, que les atomes sont des portions limitées de la matière en mouvement, quelle que soit d'ailleurs l'idée que l'on se fasse de leur nature et de leur forme. Comme la chaleur elle-même est un mode de mouvement, il en résulte que les faits thermo-chimiques s'adaptent parfaitement à l'hypothèse atomique : ils en découlent en quelque sorte comme une conséquence naturelle. C'est donc vainement qu'on essayerait d'opposer à l'hypothèse des atomes les considérations tirées de la thermo-chimie, comme fournissant une base plus solide à la mécanique moléculaire. Bien loin d'être opposées, ces notions sont corrélatives. Les forces que l'on considère en mécanique, il faut bien qu'elles émanent de quelque chose et qu'elles s'appliquent à quelque chose. En chimie, nous supposons qu'elles ont pour points de départ et

d'application ces particules imperceptibles, mais limitées et définies, qui représentent les proportions fixes suivant lesquelles les corps se combinent. Ces particules, nous les nommons atomes, cherchant à interpréter la notion moderne et précise des proportions définies et multiples, en poids et en volumes, par une hypothèse ancienne et qui conserve le caractère d'une hypothèse, même dans sa forme rajeunie.

Est-ce à dire que cette hypothèse s'impose, parce qu'elle explique tant de choses en chimie et en physique ? Il n'en est pas ainsi. Dans sa forme actuelle, elle est bien loin d'être parfaite, et si elle interprète à merveille certains phénomènes de poids et de mesure, qui à la vérité sont fondamentaux en chimie, elle laisse dans l'ombre d'autres phénomènes. Les propriétés des corps simples et composés sont probablement fonction de la nature intime des atomes, de leur forme, de leurs modes de mouvement. Mais ces choses-là sont incertaines, inconnues. Voilà pourquoi, avec des notions imparfaites sur l'essence même des atomes, la théorie ne prévoit ni les formes de combinaisons ni les propriétés de celles-ci. Ceci est affaire d'expérience. Or une théorie parfaite devrait nonseulement guider l'expérience, elle devrait la devancer.

Mais, quel que soit le sort de l'hypothèse dont il s'agit, une chose est acquise définitivement : c'est la notation qu'on appelle atomique, puisqu'il faut bien lui donner un nom, mais qui est indépendante, jusqu'à un certain point, de l'hypothèse qu'elle rappelle.

La notation actuelle est fondée sur des faits. Elle résume et concilie en quelque sorte les découvertes les plus importantes relatives aux combinaisons chimiques, celles de Richter, de Dalton et de Gay-Lussac. Elle repose en particulier sur une application rigoureuse de la loi des volumes découverte par ce dernier et interprétée par Avogadro et Ampère. Et quand la loi des volumes nous fait défaut, en raison de la fixité des éléments ou de leurs combinaisons, nous invoquons, pour la détermination des poids atomiques et pour la construction des formules, la loi des chaleurs spécifiques ou la loi de l'isomorphisme.

La notation qui emprunte son nom à l'hypothèse atomique repose donc sur la base inébranlable de l'expérience. Nous en dirons autant des considérations sur l'atomicité. Elles sont fondées sur ce fait que les formes des combinaisons sont diverses, comme nous l'ont appris, en premier lieu la décou-

verte des proportions multiples de Dalton, en second lieu la découverte de Gay-Lussac relative aux rapports suivant lesquels les corps gazeux se combinent en volumes, rapports simples, mais non identiques pour les différents gaz. Les considérations sur la valence ou valeur de combinaison des éléments survivraient donc à l'hypothèse des atomes, si celle-ci venait à être remplacée un jour par une hypothèse plus générale. Mais ce jour n'est pas arrivé; c'est vainement qu'on chercherait à discréditer la première aussi longtemps qu'elle se montrera féconde. Et sa fécondité, sa puissance éclatent dans les progrès incessants de la science. C'est elle qui vivifie les découvertes les plus récentes, comme elle a été depuis Dalton son immortel auteur, l'instrument le plus parfait pour les conceptions élevées de la théorie et le guide le plus sûr pour les recherches expérimentales.

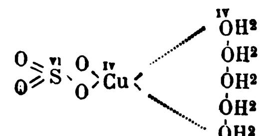
APPENDICE

NOTE I

SUR L'EAU DE CRISTALLISATION

La fixation de l'eau de cristallisation est un phénomène à la fois d'ordre chimique et d'ordre physique; d'ordre chimique par la raison que, la force chimique, l'affinité *élective* joue un rôle dans ce phénomène-là, d'ordre physique par la raison que la forme extérieure et le changement d'état n'y sont pas étrangers. Considérons les sels proprement dits. Leur hydratation ou leur degré d'hydratation est déterminé par la nature de la base plutôt que par la nature de l'acide, car nous savons que tous les sulfates, par exemple, ne cristallisent pas avec la même quantité et que deux sulfates très-voisins, celui de potassium et celui du sodium, par exemple, peuvent être l'un anhydre, l'autre hydraté. Si donc, c'est la nature de la base qui détermine le degré d'hydratation, au moins dans certains sels, il semble que ce soit elle aussi, c'est-à-dire le métal qui attire les molécules d'eau. Cette attraction peut être due au développement d'atomicités supplémentaires, dans le métal du sel et dans l'oxygène de l'eau. Ici nous sommes sur un terrain parsemé d'hypothèses. Je serai donc bref et je prendrai un seul exemple.

Le sulfate cuivrique cristallise avec 5 molécules d'eau. Le cuivre devenant quadrivalent peut les attirer à la condition que l'oxygène de l'eau lui-même devienne quadrivalent, et l'on conçoit que les 5 molécules d'eau puissent se souder de façon à laisser au bout de la chaîne deux atomicités libres par lesquelles le système se relie au cuivre. La formule suivante exprime cette pensée .



Les molécules d'eau étaient libres; elles sont maintenant rivées l'une à l'autre et au sulfate de cuivre : elles ont perdu quelque chose et ont changé d'état en devenant solides, et cette double condition a provoqué un dégagement de chaleur. Et qu'on veuille bien remarquer que cette chaîne de molécules d'eau peut être augmentée, pour ainsi dire à volonté. Dans le sulfate ferreux, par exemple, elle est augmentée de deux chaînons. Enfin les molécules, surtout lorsqu'elles sont très-nombreuses, peuvent se fixer sur plusieurs éléments polyatomiques dans un même composé. Il serait facile de développer cela, mais je m'arrête. Il me suffit d'avoir énoncé l'idée et d'avoir posé un jalon.

NOTE II

SUR LA CONSTITUTION DES SELS DOUBLES

Prenons pour exemple les sulfates doubles de la série magnésienne. Pour expliquer l'attraction qu'exerce le sulfate de magnésium sur le

sulfate de potassium, nous pouvons faire plusieurs hypothèses. Le magnésium devient quadrivalent et échange 2 valences soit avec deux atomes d'oxygène soit avec l'atome de soufre hexatomique de la molécule de sulfate de potassium.

Les deux molécules se soudent par le soufre de l'une à l'oxygène de l'autre, ou, ce qui paraît moins probable, par le soufre de l'une au soufre de l'autre, ou par l'oxygène de l'une à l'oxygène de l'autre, des atomes d'oxygène devenant quadrivalents. Il est inutile de développer cela longuement par des formules qui sont d'ailleurs faciles à construire. Je donne ici deux de ces formules et j'ajoute seulement que de telles combinaisons entre des molécules riches en oxygène, me paraissent plutôt provoquées par la liaison, c'est-à-dire par l'affinité d'atomes hétérogènes, que par la liaison d'atomes de même nature, comme le soufre au soufre, l'oxygène à l'oxygène.

(1) $\overset{\text{VI}}{S}O_4\overset{\text{II}}{Mg} + \overset{\text{VI}}{S}O_2(OK)_2 = O_2\overset{\text{VI}}{S}O_2\overset{\text{IV}}{Mg}\overset{\text{IV}}{O_2}\overset{\text{VI}}{S}(OK)_2$

Sulfate de magnésium. Sulfate de potassium. Sulfate double.

Ici deux atomes d'oxygène du sulfate de potassium sont devenus quadrivalents, en même temps que le magnésium de la molécule de sulfate de magnésium.

(2) $SO^4\overset{\text{II}}{Mg} + SO^4K^2$ — $O_2\overset{}{S}(OK)_2{=}\overset{\text{IV}}{Mg}O_2\overset{\text{VI}}{S}O_2$

Sulfate de magnésium. Sulfate de potassium. Sulfate double.

Ici le magnésium, devenu quadrivalent, se met en rapport avec le soufre hexatomique de la molécule du sulfate de potassium.

Je n'insiste pas, tout cela étant fort hypothétique.

NOTE III

SUR L'ISOMÉRIE DES ALCOOLS AMYLIQUES

Pour donner une idée de la facilité avec laquelle la théorie de l'atomicité interprète et prévoit les cas d'isomérie, nous ajouterons ici quelques développements sur l'isomérie des alcools amyliques. Nous n'avons pas voulu les présenter dans le texte, pour ne pas compliquer notre exposé.

On connaît des alcools amyliques primaires, secondaires, tertiaires (voir page 215). L'alcool amylique normal, découvert par M. Lieben, et l'alcool amylique de fermentation sont l'un et l'autre primaires. L'alcool de fermentation exerce le pouvoir rotatoire à gauche. M. A. Le Bel vient de découvrir l'alcool amylique droit. M. Pasteur avait fait connaître la variété inactive, mélange des alcools droit et gauche.

Les formules suivantes expriment la constitution de ces alcools.

I	II	III	IV
CH^3	$CH^3\ CH^3$	CH^3	CH^3
CH^2	CH	CH^2	CH^3-C-CH^3
CH^2	CH^2	CH-CH^3	$CH^2.OH$
CH^2	CH^2OH	$CH^2.OH$	
$CH^2.OH$			
Alcool amylique normal.	Alcool amylique de fermentation.	Inconnu.	Inconnu.

En rapportant la constitution de ces alcools à celle d'alcool ordinaire on peut envisager les deux premiers comme hydrate d'éthyle dans lequel un atome d'hydrogène du groupe CH^3 serait remplacé par du propyle ou par de l'isopropyle, le troisième comme de l'hydrate d'éthyle dans lequel un atome d'hydrogène serait remplacé par de l'éthyle, et un autre par du méthyle, enfin, le quatrième comme de l'hydrate d'éthyle dans lequel trois atomes d'hydrogène seraient remplacés par trois groupes méthyliques; ce dernier alcool correspondant à l'acide triméthylacétique de M. Boutterow. Ce point de vue trouve son expression dans les formules suivantes :

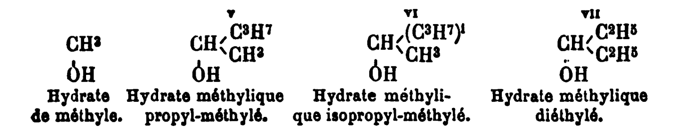
	I	II	III	IV
CH^3	$CH^2(C^3H^7)$	$CH^2(C^3H^7)'$	$CH<^{CH^3}_{C^2H^5}$	$C(CH^3)^3$
$\dot{C}H^2.OH$	$\dot{C}H^2.OH$	$\dot{C}H^2.OH$	$\dot{C}H^2.OH$	$\dot{C}H^2.OH$
Hydrate d'éthyle.	Hydrate d'éthyle propylé.	Hydrate d'éthyle isopropylé.	Hydrate d'éthyle méthyl-éthylé.	Hydrate d'éthyle triméthylé

Les alcools amyliques secondaires sont au nombre de trois, savoir :

V	VI	VII
CH^3	$CH^3\ CH^3$	CH^3
$\dot{C}H^2$	$\diagdown\diagup$ CH	CH^2
$\dot{C}H^2$	$\dot{C}H.OH$	$\dot{C}H.OH$
$\dot{C}H.OH$	$\dot{C}H^3$	$\dot{C}H^2$
$\dot{C}H^3$		$\dot{C}H^3$
Bout à 120° A. Wurtz	Bout à 108° Wichnegratsky.	Bout à 116°-117° Saytzew.

Ces alcools amyliques secondaires peuvent être envisagés comme des dérivés de l'alcool méthylique dans lequel deux atomes d'hydrogène seraient remplacés soit par du propyle et du méthyle, soit par de l'isopropyle et du méthyle, soit par deux groupes éthyliques.

On a ainsi les formules simplifiées :



Hydrate de méthyle. Hydrate méthylique propyl-méthylé. Hydrate méthylique isopropyl-méthylé. Hydrate méthylique diéthylé.

Enfin on connaît un alcool amylique tertiaire : c'est le corps que j'ai décrit sous le nom d'hydrate d'amylène. Il renferme deux groupes méthyliques et un groupe éthylique.

VIII		VIII
CH^3		
$CH^3\text{-}\dot{C}.OH$	ou	$C<^{(CH^3)^2}_{C^2H^5}$
$\dot{C}H^2$		$\dot{O}H$
$\dot{C}H^3$		

Alcool amylique tertiaire.

Nous avons donné toutes ces formules pour montrer avec quelle faci-

lité la théorie de l'atomicité prévoit, limite et interprète les cas d'isomérie les plus compliqués. Les principes développés ici s'appliqueraient à mille autres exemples.

NOTE IV

MODE D'ACTION DE LA CHALEUR SUR LES GAZ

Nous avons indiqué dans le texte le mode d'action de la chaleur sur les molécules d'un corps solide. Il nous paraît utile de compléter ici ces indications en analysant le cas d'un corps gazeux. La chaleur absorbée par les gaz produit plusieurs effets et varie, comme on sait, suivant qu'on chauffe le gaz sous pression constante ou sous volume constant. Dans ce premier cas, elle sert :

1° A accomplir le travail extérieur correspondant à la dilatation et à la pression supportée par le gaz ;

2° A augmenter l'énergie du mouvement moléculaire progressif rectiligne ;

3° A augmenter l'énergie du mouvement atomique et à produire dans l'intérieur de la molécule un certain travail lorsque cette molécule est formée de plusieurs atomes.

Dans le second cas, lorsque l'on chauffe un gaz sous volume constant, le premier effet est supprimé. Le second et le troisième se produisent, mais rien ne prouve que le travail intérieur soit le même sous pression constante et sous volume constant. Ce travail est supprimé dans le cas de gaz monoatomiques, comme la vapeur de mercure (page 87). Il doit augmenter avec le nombre des atomes dans la molécule.

L'énergie totale d'une molécule gazeuse se compose de l'énergie du mouvement moléculaire progressif et de l'énergie atomique (cinétique et potentielle). M. Clausius admet qu'il existe une relation entre l'énergie totale H et l'énergie du mouvement progressif K, et il exprime cette relation par l'équation suivante :

$$\frac{H}{K} = \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{k-1},$$

k étant le rapport des chaleurs spécifiques $\frac{C}{c}$ (page 88). Dans le cas de la vapeur de mercure, $H = K$, $k = 1{,}666$. Dans le cas de gaz polytomiques, k prend des valeurs plus petites qui sont comprises pour H^2, O^2, Az^2 entre 1,395 et 1,413. Ces valeurs deviennent d'autant plus petites que la molécule gazeuse est formée d'un plus grand nombre d'atomes.

Le 0 absolu correspondrait à la cessation des mouvements moléculaires et atomiques. Les températures d'un gaz croissent proportionnellement à l'énergie cinétique de ses molécules, ou encore, comme les masses demeurent constantes, aux carrés des vitesses moléculaires. La chaleur contenue dans une masse gazeuse est représentée par la somme des énergies cinétiques de ses molécules.

FIN.

ONS

THAR

8

7

6

5

4

3

2

10

0

1

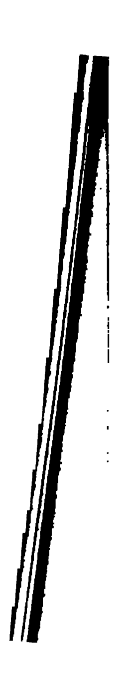


TABLE DES MATIÈRES

LIVRE PREMIER

Les atomes.

LIVRE II

L'atomicité.

Coulommiers. — Typographie Paul BRODARD.

BIBLIOTHÈQUE SCIENTIFIQUE INTERNATIONALE

Le premier besoin de la science contemporaine — on pourrait même dire d'une manière plus générale des sociétés modernes — c'est l'échange rapide des idées entre les savants, les pènseurs, les classes éclairées de tous les pays. Mais ce besoin n'obtient encore aujourd'hui qu'une satisfaction fort imparfaite. Chaque peuple a sa langue particulière, ses livres, ses revues, ses manières spéciales de raisonner et d'écrire, ses sujets de prédilection. Il lit fort peu ce qui se publie au delà de ses frontirères, et la grande masse des classes éclairées — surtout en France — manque de la première condition nécessaire pour cela, la connaissance des langues étrangères. On traduit bien un certain nombre de livres anglais ou allemands; mais il faut presque toujours que l'auteur ait à l'étranger des amis soucieux de répandre ses travaux, ou que l'ouvrage présente un caractère pratique qui en fait une bonne entreprise de librairie. Les plus remarquables sont loin d'être toujours dans ce cas, et il en résulte que les idées neuves restent longtemps confinées, au grand détriment des progrès de l'esprit humain, dans le pays qui les a vues naître. Le libre échange industriel règne aujourd'hui presque partout; le libre échange intellectuel n'a pas encore la même fortune, et cependant il ne peut rencontrer aucun adversaire ni inquiéter aucun préjugé.

Ces considérations avaient frappé depuis longtemps un certain nombre de savants anglais. Au congrès de l'association britannique à Édimbourg, ils tracèrent le plan d'une BIBLIOTHÈQUE SCIENTIFIQUE INTERNATIONALE, paraissant à la fois dans toutes les langues, publiée en Angleterre, en France, aux États-Unis, en Allemagne, et réunissant des ouvrages écrits par les savants les plus distingués de tous les pays. En venant en France pour chercher les

moyens de réaliser cette idée, ils devaient naturellement s'adresser à la REVUE SCIENTIFIQUE, qui marchait dans la même voie, et qui projetait au même moment, après les désastres de la guerre, une entreprise semblable destinée à étendre en quelque sorte son cadre et à faire connaître plus rapidement en France les livres et les idées des peuples voisins.

Les deux projets se sont réunis, et il s'est formé alors dans chaque pays un comité de savants qui choisira les ouvrages admis dans la Bibliothèque et assurera ainsi leur haute valeur scientifique. Le comité français comprend plusieurs membres de l'Institut et le directeur de la *Revue scientifique*.

La BIBLIOTHÈQUE SCIENTIFIQUE INTERNATIONALE n'est donc pas une entreprise de librairie ordinaire. C'est une œuvre dirigée par les auteurs mêmes, en vue des intérêts de la science, pour la populariser sous toutes ses formes, et faire connaître immédiatement dans le monde entier les idées originales, les directions nouvelles, les découvertes importantes, qui se font jour dans tous les pays. Chaque savant exposera les idées qu'il a introduites dans la science et condensera pour ainsi dire ses doctrines les plus originales.

On peut ainsi, sans quitter la France, assister et participer au mouvement des esprits en Angleterre, en Allemagne, en Amérique, en Italie, tout aussi bien que les savants mêmes de chacun de ces pays.

La BIBLIOTHÈQUE SCIENTIFIQUE INTERNATIONALE ne comprend point seulement des ouvrages consacrés aux sciences physiques et naturelles; elle aborde aussi les sciences morales comme la philosophie, l'histoire, la politique et l'économie sociale, la haute législation, etc.; mais les livres traitant des sujets de ce genre se rattachent encore aux sciences naturelles, en leur empruntant les méthodes d'observation et d'expérience qui les ont rendues si fécondes depuis deux siècles.

Cette collection paraît à la fois en français, en allemand, en russe et en italien : à Paris, chez Germer Baillière; à Londres, chez Mac Kegan et Cie; à New-York, chez Appleton; à Leipzig, chez Brockhaus; à Milan, chez Dumolard.

OUVRAGES PARUS.

Voir la liste au feuillet suivant.

OUVRAGES EN PRÉPARATION

Auteurs français.

HENRI SAINTE-CLAIRE DEVILLE. Introduction à la chimie générale.
C. VOGT. Les animaux fossiles.
H. DE LACAZE-DUTHIERS. La zoologie depuis Cuvier.
TAINE. Les émotions et la volonté.
N. JOLY. L'homme avant les métaux.
CHAUVEAU. Physiologie des virus.
GÉNÉRAL FAIDHERBE. Le Sénégal.
ALFRED GRANDIDIER. Madagascar.
A. GIARD. L'embryogénie générale.
DEBRAY. Les métaux précieux.
P. BERT. Les êtres vivants et les milieux cosmiques.

Auteurs anglais.

HUXLEY. Mouvement et conscience.
W. B. CARPENTER. Géographie physique des mers.
RAMSAY. Structure de la terre.
SIR J. LUBBOCK. Premiers âges de l'humanité.
CHARLTON BASTIAN. Le cerveau comme organe de la pensée.
NORMANN LOCKYER. L'analyse spectrale.
W. ODLING. La chimie nouvelle.
LAUDER LINDSAY. L'intelligence chez les animaux inférieurs.
MICHAEL FOSTER. Protoplasma et physiologie cellulaire.
ED. SMITH. Aliments et alimentation.
AMOS. La science des lois.
THISELTON DYER. Les inflorescences.
K. CLIFFORD. Les fondements des sciences exactes.

Auteurs allemands.

VIRCHOW. Physiologie des maladies.
HERMANN. La respiration.
LEUCKART. L'organisation des animaux.
O. LIEBREICH. La toxicologie.
REES. Les plantes parasites.
LOMMEL. L'optique.
STEINTHAL. La science du langage.
WUNDT. L'acoustique.
F. COHN. Les Thallophytes.
PETERS. Le bassin du Danube au point de vue géologique.

Auteurs américains.

J. DANA. L'échelle et les progrès de la vie.
J. COOKE. La chimie nouvelle.
AUSTIN FLINT. Les fonctions du système nerveux.

Auteurs russes.

KOSTOMAROF. Les chansons populaires et leur rôle dans l'histoire de Russie.
MAÏNOF. Les hérésies socialistes en Russie.
PODCOWINE. Histoire de la morale.
LOUTSCHITZKY. Le développement de la philosophie de l'histoire.
JACOBY. L'hygiène publique.
KAPOUSTINE. Les relations internationales.

CATALOGUE

DE

LIVRES DE FONDS

OUVRAGES HISTORIQUES

ET PHILOSOPHIQUES

TABLE DES MATIÈRES

PARIS

LIBRAIRIE GERMER BAILLIÈRE ET Cie

108, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, 108

Au coin de la rue Hautefeuille.

MARS 1879

COLLECTION HISTORIQUE DES GRANDS PHILOSOPHES

PHILOSOPHIE ANCIENNE

ARISTOTE (Œuvres d'), traduction de M. BARTHÉLEMY SAINT-HILAIRE.

— **Psychologie** (Opuscules) traduite en français et accompagnée de notes. 1 vol. in-8 . . . . 10 fr.

— **Rhétorique** traduite en français et accompagnée de notes. 1870, 2 vol. in-8 . . . . 16 fr.

— **Politique**, 1868, 1 v. in-8 10 fr.

— **Physique**, ou leçons sur les principes généraux de la nature. 2 forts vol. in-8 . . . . 20 fr.

— **Traité du ciel**, 1866 ; traduit en français pour la première fois. 1 fort vol. grand in-8 . . . . 10 fr.

— **Météorologie**, avec le petit traité apocryphe : *Du Monde*, 1863. 1 fort vol. grand in-8 . . . . 10 fr.

— **La métaphysique d'Aristote.** 3 vol. in-8. (*Sous presse.*)

— **Poétique**, 1858. 1 vol. in-8. 5 fr.

— **Traité de la production et de la destruction des choses**, trad. en français et accomp. de notes perpétuelles, 1866. 1 v. gr. in-8. 10 fr.

— **De la logique d'Aristote**, par M. BARTHÉLEMY SAINT-HILAIRE. 2 volumes in-8 . . . . 10 fr.

SOCRATE. **La philosophie de Socrate**, par M. Alf. FOUILLÉE. 2 vol. in-8 . . . . 16 fr.

PLATON. **La philosophie de Platon**, par M. Alfred FOUILLÉE. 2 volumes in-8 . . . . 16 fr.

— **Études sur la Dialectique dans Platon et dans Hegel**, par M. Paul JANET. 1 vol. in 8 . . . 6 fr.

PLATON et ARISTOTE. **Essai sur le commencement de la science politique**, par VAN DER REST. 1 vol. in-8 . . . . 10 fr.

ÉPICURE. **La Morale d'Épicure** et ses rapports avec les doctrines contemporaines, par M. GUYAU. 1 vol. in-8 . . . . 6 fr. 50

ÉCOLE D'ALEXANDRIE. **Histoire critique de l'École d'Alexandrie**, par M. VACHEROT. 3 vol. in-8. 24 fr.

— **L'École d'Alexandrie**, par M. BARTHÉLEMY SAINT-HILAIRE. 1 v. in-8. 6 fr.

MARC-AURÈLE. **Pensées de Marc-Aurèle**, traduites et annotées par M. BARTHÉLEMY SAINT-HILAIRE. 1 vol. in-18 . . . . 4 fr. 50

RITTER. **Histoire de la philosophie ancienne**, trad. par TISSOT. 4 vol. in-8 . . . . 30 fr.

FABRE (Joseph). **Histoire de la philosophie, antiquité et moyen âge.** 1 vol. in-18 . . . . 3 50

PHILOSOPHIE MODERNE

LEIBNIZ. **Œuvres philosophiques**, avec introduction et notes par M. Paul JANET. 2 vol. in-8. 16 fr.

— **La métaphysique de Leibniz et la critique de Kant.** Histoire et théorie de leurs rapports, par D. NOLEN. 1 vol. in-8. . 6 fr.

— **Leibniz et Pierre le Grand**, par FOUCHER DE CAREIL. 1 vol. in-8. 1874 . . . . 2 fr.

— **Lettres et opuscules de Leibniz**, par FOUCHER DE CAREIL, 1 vol. in-8 . . . . 3 fr. 50

— **Leibniz, Descartes et Spinoza**, par FOUCHER DE CAREIL. 1 v. in-8. 4 fr.

— **Leibniz et les deux Sophie**, par FOUCHER DE CAREIL. 1 v. in-8. 2 fr.

SPINOZA. **Dieu, l'homme et la béatitude**, traduit pour la première fois en français, et précédé d'une introduction par M. P. JANET. 1 vol. in-18 . . . . 2 fr. 50

LOCKE. **Sa vie et ses œuvres**, par M. MARION. 1 vol. in-18. 2 fr. 50

MALEBRANCHE. **La philosophie de Malebranche**, par M. OLLÉ LAPRUNE. 2 vol. in-8 . . . . . . 16 fr.

VOLTAIRE. **La philosophie de Voltaire**, par M. Ern. BERSOT. 1 vol. in-18 . . . . 3 fr. 50

VOLTAIRE. **Les sciences au XVIII[e] siècle.** Voltaire physicien, par M. Em. SAIGEY. 1 vol. in-8. . 5 fr.

BOSSUET. **Essai sur la philosophie de Bossuet**, par Nourrisson, 1 vol. in-8 . . . . 4 fr.

RITTER. **Histoire de la philosophie moderne**, traduite par P. Challemel-Lacour. 3 vol. in-8. 20 fr.

FRANCK (Ad.). **La philosophie mystique en France** au XVIIIe siècle. 1 vol. in-18.... 2 fr. 50

DAMIRON. **Mémoires pour servir à l'histoire de la philosophie au XVIIIe siècle.** 3 vol. in-8. 15 fr.

MAINE DE BIRAN. **Essai sur sa philosophie,** suivi de fragments inédits, par JULES GÉRARD. 1 fort vol. in-8. 1876............. 10 fr.

BERKELEY. **Sa vie et ses œuvres,** par PENJON. 1 v. in-8 (1878). 7 fr. 50

PHILOSOPHIE ÉCOSSAISE

DUGALD STEVART. **Éléments de la philosophie de l'esprit humain,** traduits de l'anglais par L. PEISSE. 3 vol. in-12........... 9 fr.

W. HAMILTON. **Fragments de philosophie,** traduits de l'anglais par L. PEISSE. 1 vol. in-8.. 7 fr. 50

— **La philosophie de Hamilton,** par J. STUART MILL. 1 v. in-8. 10 fr.

PHILOSOPHIE ALLEMANDE

KANT. **Critique de la raison pure,** trad. par M. TISSOT. 2 v. in-8. 16 fr.

— Même ouvrage, traduction par M. Jules BARNI. 2 vol. in-8, avec une introduction du traducteur, contenant l'analyse de cet ouvrage.... 16 fr.

— **Éclaircissements sur la critique de la raison pure,** traduits par J. TISSOT. 1 volume in-8.................. 6 fr.

— **Examen de la critique de la raison pratique,** traduit par M. J. BARNI. 1 vol. in-8.... ... 6 fr.

— **Principes métaphysiques du droit,** suivis du *projet de paix perpétuelle*, traduction par M. TISSOT. 1 vol. in-8......... 8 fr.

— Même ouvrage, traduction par M. Jules BARNI. 1 vol. in-8... 8 fr.

— **Principes métaphysiques de la morale,** augmentés des *fondements de la métaphysique des mœurs*, traduct. par M. TISSOT. 1 v. in-8. 8 fr.

— Même ouvrage, traduction par M. Jules BARNI avec une introduction analytique. 1 vol. in-8...... 8 fr.

— **La logique,** traduction par M. TISSOT. 1 vol. in-8..... 4 fr.

— **Mélanges de logique,** traduction par M. TISSOT. 1 vol. in-8.. 6 fr.

— **Prolégomènes à toute métaphysique future** qui se présentera comme science, traduction de M. TISSOT. 1 vol. in-8... 6 fr.

KANT. **Anthropologie,** suivie de divers fragments relatifs aux rapports du physique et du moral de l'homme, et du commerce des esprits d'un monde à l'autre, traduction par M. TISSOT. 1 vol. in-8. ... 6 fr.

— **La critique de Kant et la métaphysique de Leibniz.** Histoire et théorie de leurs rapports, par D. NOLEN. 1 vol. in-8. 1875. 6 fr.

FICHTE. **Méthode pour arriver à la vie bienheureuse,** traduite par Francisque BOUILLIER. 1 vol. in-8.................. 8 fr.

— **Destination du savant et de l'homme de lettres,** traduite par M. NICOLAS. 1 vol. in-8.... 3 fr.

— **Doctrines de la science.** Principes fondamentaux de la science de la connaissance, traduits par GRIMBLOT. 1 vol. in-8..... 9 fr.

SCHELLING. **Bruno** ou du principe divin, trad. par Cl. HUSSON. 1 vol. in-8................. 3 fr. 50

— **Écrits philosophiques** et morceaux propres à donner une idée de son système, trad. par Ch. BÉNARD. 1 vol. in-8......... 9 fr.

HEGEL. **Logique,** traduction par A. VÉRA. 2e édition. 2 volumes in-8................... 14 fr.

HEGEL. **Philosophie de la nature,** traduction par A. VÉRA. 3 volumes in-8.................. 25 fr.

Prix du tome II..... 8 fr. 50

Prix du tome III..... 8 fr. 50

HEGEL. **Philosophie de l'esprit**, traduction par A. VÉRA. 2 volumes in-8 .... 18 fr.

— **Philosophie de la religion**, traduction par A. VÉRA. 2 vol. 20 fr.

— **Introduction à la philosophie de Hegel**, par A. VÉRA. 1 volume in-8 .... 6 fr. 50

— **Essais de philosophie hégélienne**, par A. VÉRA. 1 vol. 2 fr. 50

— **L'Hégélianisme et la philosophie**, par M. VÉRA. 1 volume in-18 .... 3 fr. 50

— **Antécédents de l'Hegelianisme dans la philosophie française**, par BEAUSSIRE. 1 vol. in-18 .... 2 fr. 50

— **La dialectique dans Hegel et dans Platon**, par Paul JANET. 1 vol. in-8 .... 6 fr.

— **La Poétique**, traduction par Ch. BÉNARD, précédée d'une préface et suivie d'un examen critique. Extraits de Schiller, Gœthe, Jean Paul, etc., et sur divers sujets relatifs à la poésie. 2 vol. in-8... 12 fr.

— **Esthétique**. 2 vol. in-8, traduite par M. BÉNARD........... 16 fr.

RICHTER (Jean-Paul). **Poétique** ou **Introduction à l'esthétique**, traduit de l'allemand par Alex. BUCHNER et Léon DUMONT. 2 vol. in-8. 15 fr.

HUMBOLDT (G. de). **Essai sur les limites de l'action de l'État**, traduit de l'allemand, et précédé d'une Étude sur la vie et les travaux de l'auteur, par M. CHRÉTIEN. 1 vol. in-18........... 3 fr. 50

— **La philosophie individualiste**, étude sur G. de HUMBOLDT, par CHALLEMEL-LACOUR. 1 vol. 2 fr. 50

STAHL. **Le Vitalisme et l'Animisme de Stahl**, par Albert LEMOINE. 1 vol. in-18.... 2 fr. 50

LESSING. **Le Christianisme moderne**. Étude sur Lessing, par FONTANÈS. 1 vol. in-18.. 2 fr. 50

PHILOSOPHIE ALLEMANDE CONTEMPORAINE

L. BUCHNER. **Science et nature**, traduction de l'allemand, par Aug. DELONDRE 2 vol. in-18.... 5 fr.

— **Le Matérialisme contemporain**, par M. P. JANET. 3e édit. 1 vol. in-18......... 2 fr. 50

HARTMANN (E. de). **La Religion de l'avenir**. 1 vol. in-18.. 2 fr. 50

— **La philosophie de l'inconscient**, traduit par M. D. NOLEN. 2 vol. in-8. 1876....... 20 fr.

— **Darwinisme**, ce qu'il y a de vrai et de faux dans cette doctrine, traduit par M. G. GUÉROULT. 1 vol. in-18, 2e édit.......... 2 fr. 50

— **La philosophie allemande du XIXe siècle dans ses représentants principaux**, traduit par M. D. NOLEN. 1 vol. in-8. (*Sous presse.*)

— **La philosophie de M. de Hartmann**, par M. D. NOLEN. 1 vol. in-18............ (*Sous presse.*)

HÆCKEL. **Hæckel et la théorie de l'évolution en Allemagne**, par Léon DUMONT. 1 vol. in-18. 2 fr. 50

— **Les preuves du transformisme**, trad. par M. SOURY. 1 vol. in-18................ 2 fr. 50

— **La psychologie cellulaire**, traduit par M. J. SOURY. 1 vol. in-12. 2 fr. 50

O. SCHMIDT. **Hartmann et les sciences naturelles**. 1 volume in-18................ 2 fr. 50

LANGE. **La philosophie de Lange**, par M. D. NOLEN. 1 vol. in-18. (*Sous presse.*)

LOTZE (H.). **Principes généraux de psychologie physiologique**, trad. par M. PENJON. 1 vol. in-18. 2 fr. 50

STRAUSS. **L'ancienne et la nouvelle foi de Strauss**, par VÉRA. 1 vol. in-8............ 6 fr.

MOLESCHOTT. **La Circulation de la vie**, Lettres sur la physiologie, en réponse aux Lettres sur la chimie de Liebig, traduction de l'allemand par M. CAZELLES. 2 volumes in-18. Pap. vélin............. 10 fr.

SCHOPENHAUER. **Essai sur le libre arbitre**, traduit de l'allemand. 1 vol. in-18................. 2 fr. 50

— **Philosophie de Schopenhauer**, par Th. RIBOT. 1 vol. in-18. 2 fr. 50

RIBOT (Th.). **La psychologie allemande contemporaine**. (HERBART, BENEKE, LOTZE, FECHNER, WUNDT, etc.). 1 vol. in-8. 7 fr. 50

PHILOSOPHIE ANGLAISE CONTEMPORAINE

STUART MILL. **La philosophie de Hamilton.** 1 fort vol. in-8, trad. de l'anglais par E. CAZELLES.. 10 fr.

— **Mes Mémoires.** Histoire de ma vie et de mes idées, traduits de l'anglais par E. CAZELLES. 1 volume in-8............... 5 fr.

— **Système de logique** déductive et inductive. Exposé des principes de la preuve et des méthodes de recherche scientifique, traduit de l'anglais par M. Louis PEISSE. 2 vol. in-8............ 20 fr.

— **Essais sur la Religion,** traduits de l'anglais, par E. CAZELLES. 1 vol. in-8............. 5 fr.

— **Le positivisme anglais,** étude sur Stuart Mill, par H. TAINE. 1 volume in-18............ 2 fr. 50

HERBERT SPENCER. **Les premiers Principes.** 1 fort vol. in-8, trad. de l'anglais par M. CAZELLES... 10 fr.

— **Principes de psychologie,** traduits de l'anglais par MM. Th. RIBOT et ESPINAS. 2 vol. in-8.... 20 fr.

— **Principes de biologie,** traduits par M. CAZELLES. 2 forts volumes in-8, t. I. 10 fr.

— **Introduction à la Science sociale.** 1 v. in-8 cart. 3[e] éd. 6 fr.

— **Principes de sociologie.** 2 vol. in-8.................. 20 fr.

— **Classification des Sciences.** 1 vol. in-18 .... 2 fr. 50

— **De l'éducation.** 1 volume in-8 .... 5 fr.

— **Essais sur le progrès,** traduit par M. BURDEAU. 1 vol. in-8. 7 fr. 50

— **Essais de politique,** traduit par M. BURDEAU. 1 vol.... 7 fr. 50

— **Essais sur les sciences,** traduit par M. BURDEAU. 1 vol. 7 fr. 50

— **Introduction à la morale.** In-8................... 6 fr.

BAIN. **Des Sens et de l'Intelligence.** 1 vol. in-8, traduit de l'anglais par M. CAZELLES 10 fr.

— **La logique inductive et déductive,** traduite de l'anglais par M. COMPAYRÉ. 2 vol. in-8.. 20 fr.

— **L'esprit et le corps.** 1 vol. in-8, cartonné, 2[e] édition.. 6 fr.

BAIN. **La science de l'éducation.** In-8.................. 6 fr.

DARWIN. **Ch. Darwin et ses précurseurs français,** par M. de QUATREFAGES. 1 vol. in-8.. 5 fr.

— **Descendance et Darwinisme,** par Oscar SCHMIDT. 1 volume in-8, cart............... 6 fr.

— **Le Darwinisme,** ce qu'il y a de vrai et de faux dans cette doctrine, par E. DE HARTMANN, trad. par G. GUÉROULT, 1 vol. in-18. 2 fr. 50

— **Le Darwinisme,** par ÉM. FERRIÈRE. 1 vol. in-18..... 4 fr. 50

— **Les récifs de corail,** leur structure et leur distribution. 1 volume in-8. .... 8 fr.

CARLYLE. **L'idéalisme anglais,** étude sur Carlyle, par H. TAINE. 1 vol. in-18........... 2 fr. 50

BAGEHOT. **Lois scientifiques du développement des nations** dans leurs rapports avec les principes de la sélection naturelle et de l'hérédité. 1 vol. in-8, 2[e] édit. 6 fr.

RUSKIN (JOHN). **L'esthétique anglaise,** étude sur J. Ruskin, par MILSAND. 1 vol. in-18 ... 2 fr. 50

LOCKE (J.) **Sa vie et son œuvre,** d'après des documents nouveaux, par M. MARION. 1 vol. in-18. 2 fr. 50

MATTHEW ARNOLD. **La crise religieuse,** traduit de l'anglais. 1 vol. in-8. 1876........... 7 fr. 50

FLINT. **La philosophie de l'histoire en France et en Allemagne,** traduit de l'anglais par M. L. CARRAU. 2 vol. in-8. 15 fr.

RIBOT (Th.). **La psychologie anglaise contemporaine** (James Mill, Stuart Mill, Herbert Spencer, A. Bain, G. Lewes, S. Bailey, J.-D. Morell, J. Murphy), 1875. 1 vol. in-8, 2[e] édition....... 7 fr. 50

LIARD. **Les logiciens anglais contemporains** (Herschell, Whewell, Stuart Mill, G. Bentham, Hamilton, de Morgan, Boole, Stanley Jevons) 1 vol. in-18.......... 2 fr. 50

GUYAU. **Les moralistes anglais contemporains.** Morale de l'utilité et de l'évolution. 1 volume in-8................ 7 fr 50

BIBLIOTHÈQUE
DE
PHILOSOPHIE CONTEMPORAINE

Volumes in-18 à 2 fr. 50 c.

Cartonnés : 3 fr. ; reliés : 4 fr.

H. Taine.

LE POSITIVISME ANGLAIS, étude sur Stuart Mill.
L'IDÉALISME ANGLAIS, étude sur Carlyle.
PHILOSOPHIE DE L'ART, 3e édit.
PHILOSOPHIE DE L'ART EN ITALIE, 2e édition.
DE L'IDÉAL DANS L'ART, 2e édit.
PHILOSOPHIE DE L'ART DANS LES PAYS-BAS.
PHILOSOPHIE DE L'ART EN GRÈCE.

Paul Janet.

LE MATÉRIALISME CONTEMPORAIN. 2e édit.
LA CRISE PHILOSOPHIQUE. Taine, Renan, Vacherot, Littré.
LE CERVEAU ET LA PENSÉE.
PHILOSOPHIE DE LA RÉVOLUTION FRANÇAISE.
SAINT-SIMON ET LE SAINT-SIMONISME.
DIEU, L'HOMME ET LA BÉATITUDE (*Œuvre inédite de Spinoza*).

Odysse-Barot.

PHILOSOPHIE DE L'HISTOIRE.

Alaux.

PHILOSOPHIE DE M. COUSIN.

Ad. Franck.

PHILOSOPHIE DU DROIT PÉNAL.
PHILOSOPHIE DU DROIT ECCLÉSIASTIQUE.
LA PHILOSOPHIE MYSTIQUE EN FRANCE AU XVIIIe SIÈCLE.

Charles de Rémusat.

PHILOSOPHIE RELIGIEUSE.

Charles Lévêque.

LE SPIRITUALISME DANS L'ART.
LA SCIENCE DE L'INVISIBLE. Étude de psychologie et de théodicée.

Émile Saisset.

L'AME ET LA VIE, suivi d'une étude sur l'Esthétique française.
CRITIQUE ET HISTOIRE DE LA PHILOSOPHIE (frag. et disc.).

Auguste Laugel.

LES PROBLÈMES DE LA NATURE.
LES PROBLÈMES DE LA VIE.
LES PROBLÈMES DE L'AME.
LA VOIX, L'OREILLE ET LA MUSIQUE.
L'OPTIQUE ET LES ARTS.

Challemel-Lacour.

LA PHILOSOPHIE INDIVIDUALISTE.

L. Büchner.

SCIENCE ET NATURE, trad. de l'allem. par Aug. Delondre. 2 vol.

Albert Lemoine.

LE VITALISME ET L'ANIMISME DE STAHL.
DE LA PHYSIONOMIE ET DE LA PAROLE.
L'HABITUDE ET L'INSTINCT.

Milsand.

L'ESTHÉTIQUE ANGLAISE, étude sur John Ruskin.

A. Véra.

ESSAIS DE PHILOSOPHIE HEGÉLIENNE.

Beaussire.

ANTÉCÉDENTS DE L'HEGÉLIANISME DANS LA PHILOS. FRANÇAISE.

Bost.

LE PROTESTANTISME LIBÉRAL.

Francisque Bouillier.

DE LA CONSCIENCE.

Ed. Auber.

PHILOSOPHIE DE LA MÉDECINE.

Leblais.

MATÉRIALISME ET SPIRITUALISME, précédé d'une Préface par M. E. Littré.

Ad. Garnier.

DE LA MORALE DANS L'ANTIQUITÉ, précédé d'une Introduction par M. Prévost-Paradol.

Schœbel.
PHILOSOPHIE DE LA RAISON PURE.

Tissandier.
DES SCIENCES OCCULTES ET DU SPIRITISME.

Ath. Coquerel fils.
ORIGINES ET TRANSFORMATIONS DU CHRISTIANISME.
LA CONSCIENCE ET LA FOI.
HISTOIRE DU CREDO.

Jules Levallois.
DÉISME ET CHRISTIANISME.

Camille Selden.
LA MUSIQUE EN ALLEMAGNE. Étude sur Mendelssohn.

Fontanès.
LE CHRISTIANISME MODERNE. Étude sur Lessing.

Stuart Mill.
AUGUSTE COMTE ET LA PHILOSOPHIE POSITIVE. 2e édition.

Mariano.
LA PHILOSOPHIE CONTEMPORAINE EN ITALIE.

Saigey.
LA PHYSIQUE MODERNE, 2e tirage.

E. Faivre.
DE LA VARIABILITÉ DES ESPÈCES.

Ernest Bersot.
LIBRE PHILOSOPHIE.

A. Réville.
HISTOIRE DU DOGME DE LA DIVINITÉ DE JÉSUS-CHRIST. 2e édition.

W. de Fonvielle.
L'ASTRONOMIE MODERNE.

C. Coignet.
LA MORALE INDÉPENDANTE.

E. Boutmy.
PHILOSOPHIE DE L'ARCHITECTURE EN GRÈCE.

Et. Vacherot.
LA SCIENCE ET LA CONSCIENCE.

Ém. de Laveleye.
DES FORMES DE GOUVERNEMENT.

Herbert Spencer.
CLASSIFICATION DES SCIENCES.

Gauckler.
LE BEAU ET SON HISTOIRE.

Max Müller.
LA SCIENCE DE LA RELIGION.

Léon Dumont.
HAECKEL ET LA THÉORIE DE L'ÉVOLUTION EN ALLEMAGNE.

Bertauld.
L'ORDRE SOCIAL ET L'ORDRE MORAL.
DE LA PHILOSOPHIE SOCIALE.

Th. Ribot.
PHILOSOPHIE DE SCHOPENHAUER.

Al. Herzen.
PHYSIOLOGIE DE LA VOLONTÉ.

Bentham et Grote.
LA RELIGION NATURELLE.

Hartmann.
LA RELIGION DE L'AVENIR. 2e édit.
LE DARWINISME.

H. Lotze.
PSYCHOLOGIE PHYSIOLOGIQUE.

Schopenhauer.
LE LIBRE ARBITRE.

Liard.
LES LOGICIENS ANGLAIS.

Marion.
J. LOCKE.

O. Schmidt.
LES SCIENCES NATURELLES ET LA PHILOSOPHIE DE L'INCONSCIENT.

Haeckel.
LES PREUVES DU TRANSFORMISME.
LA PSYCHOLOGIE CELLULAIRE.

Pi Y. Margall.
LES NATIONALITÉS.

Barthélemy Saint-Hilaire.
DE LA MÉTAPHYSIQUE.

A. Espinas.
LA PHILOSOPHIE EXPÉRIMENTALE EN ITALIE. (*Sous presse.*)

D. Nolen.
LA PHILOSOPHIE DE LANGE. (*Sous presse.*)
LA PHILOSOPHIE DE M. DE HARTMANN. (*Sous presse.*)

P. Siciliani.
PSYCHOGÉNIE MODERNE. (*Sous presse.*)

Les volumes suivants de la collection in-18 sont épuisés; il en reste quelques exemplaires sur papier vélin, cartonnés, tranche supérieure dorée :

LETOURNEAU. **Physiologie des passions.** 1 vol. 5 fr.
MOLESCHOTT. **La circulation de la vie.** 2 vol. 10 fr.
BEAUQUIER. **Philosophie de la Musique**, 1 vol. 5 fr.

BIBLIOTHÈQUE DE PHILOSOPHIE CONTEMPORAINE

FORMAT IN-8

Volumes à 5 fr., 7 fr. 50 et 10 fr. Cart., 1 fr. en plus par vol.; reliure, 2 fr.

JULES BARNI.

La morale dans la démocratie. 1 vol. 5 fr.

AGASSIZ.

De l'espèce et des classifications, traduit de l'anglais par M. Vogeli. 1 vol. 5 fr.

STUART MILL.

La philosophie de Hamilton, traduit de l'anglais par M. Cazelles. 1 fort vol. 10 fr.

Mes mémoires. Histoire de ma vie et de mes idées, traduit de l'anglais par M. E. Cazelles. 1 vol. 5 fr.

Système de logique déductive et inductive. Exposé des principes de la preuve et des méthodes de recherche scientifique, traduit de l'anglais par M. Louis Peisse. 2 vol. 20 fr.

Essais sur la Religion, traduits de l'anglais par M. E. Cazelles. 1 vol. 5 fr.

DE QUATREFAGES.

Ch. Darwin et ses précurseurs français. 1 vol. 5 fr.

HERBERT SPENCER.

Les premiers principes. 1 fort vol. traduit de l'anglais par M. Cazelles. 10 fr.

Principes de psychologie, traduits de l'anglais par MM. Th. Ribot et Espinas. 2 vol. 20 fr.

Principes de biologie, traduits par M. Cazelles. 2 vol. in-8. 1877-1878. 20 fr.

Principes de sociologie. Tome Ier. 1 vol. in-8. 1878. 10 fr.

Essais sur le progrès, traduits de l'anglais par M. Burdeau. 1 vol. in-8. 1877. 7 fr. 50

Essais de politique. 1 vol. in-8, traduit par M. Burdeau. 7 fr. 50

Essais sur les sciences. 1 vol. in-8, traduit par M. Burdeau. 7 fr. 50

De l'éducation physique, intellectuelle et morale. 1 volume in-8. 5 fr.

AUGUSTE LAUGEL.

Les problèmes (Problèmes de la nature, problèmes de la vie, problèmes de l'âme). 1 fort vol. 7 fr. 50

ÉMILE SAIGEY.

Les sciences au XVIIIe siècle, la physique de Voltaire. 1 vol. 5 fr.

PAUL JANET.

Histoire de la science politique dans ses rapports avec la morale. 2e édition, 2 vol. 20 fr.

Les causes finales. 1 vol. in-8. 1876. 10 fr.

TH. RIBOT.

De l'hérédité. 1 vol. 10 fr.

La psychologie anglaise contemporaine (école expérimentale). 1 vol., 2e édition, 1875. 7 fr. 50

La psychologie allemande contemporaine (école expérimentale). 1 vol. in-8, 1879. 7 fr. 50

HENRI RITTER.

Histoire de la philosophie moderne, traduction française, précédée d'une introduction par M. P. Challemel-Lacour. 3 vol. 20 fr.

ALF. FOUILLÉE.

La liberté et le déterminisme. 1 vol. 7 fr. 50

DE LAVELEYE.

De la propriété et de ses formes primitives. 1 vol., 2e édit., 1877. 7 fr. 50

BAIN.

La logique inductive et déductive, traduit de l'anglais par M. Compayré. 2 vol. 20 fr.

Des sens et de l'intelligence. 1 vol. traduit de l'anglais par M. Cazelles. 10 fr.

Les émotions et la volonté. 1 fort vol. (*Sous presse.*)

MATTHEW ARNOLD.

La crise religieuse. 1 vol. in-8. 1876. 7 fr. 50

BARDOUX.

Les légistes et leur influence sur la société française. 1 vol. in-8. 1877. 5 fr.

HARTMANN (E. DE).

La philosophie de l'inconscient, traduit de l'allemand par M. D. Nolen, avec une préface de l'auteur écrite pour l'édition française. 2 vol. in-8. 1877. 20 fr.

La philosophie allemande du XIXe siècle, dans ses principaux représentants, traduit de l'allemand par M. D. Nolen. 1 vol. in-8. (*Sous presse.*)

ESPINAS (ALF.).

Des sociétés animales. 1 vol. in-8, 2e éd., précédée d'une Introduction sur l'*Histoire de la sociologie*, 1878. 7 fr. 50

FLINT.

La philosophie de l'histoire en France, traduit de l'anglais par M. Ludovic Carrau. 1 vol. in-8. 1878. 7 fr. 50

La philosophie de l'histoire en Allemagne, traduit de l'anglais par M. Ludovic Carrau. 1 vol. in-8. 1878. 7 fr. 50

LIARD.

La science positive et la métaphysique. 1 v. in-8. 7 fr. 50

GUYAU.

Les moralistes anglais contemporains. 1 vol. in-8. 7 fr. 50

BIBLIOTHÈQUE

D'HISTOIRE CONTEMPORAINE

Vol. in-18 à 3 fr. 50.
Vol. in-8 à 5 et 7 fr. Cart. 1 fr. en plus par vol.; relure 2 fr.

EUROPE

HISTOIRE DE L'EUROPE PENDANT LA RÉVOLUTION FRANÇAISE, par *H. de Sybel*. Traduit de l'allemand par Mlle Dosquet. 3 vol. in-8. . . 21 »
Chaque volume séparément . . . . 7 »

FRANCE

HISTOIRE DE LA RÉVOLUTION FRANÇAISE, par *Carlyle*. Traduit de l'anglais. 3 vol. in-18; chaque volume. 3 50
NAPOLÉON Ier ET SON HISTORIEN M. THIERS, par *Barni*. 1 vol. in-18. 3 50
HISTOIRE DE LA RESTAURATION, par *de Rochau*. 1 vol. in-18, traduit de l'allemand. 3 50
HISTOIRE DE DIX ANS, par *Louis Blanc*. 5 vol. in-8. . . . . 25 »
Chaque volume séparément . . . . 5 »
— 25 planches en taille-douce. Illustrations pour l'*Histoire de dix ans*. 6 fr.
HISTOIRE DE HUIT ANS (1840-1848), par *Elias Regnault*. 3 vol. in-8.. 15 »
Chaque volume séparément . . . . 5 »
— 14 planches en taille-douce. Illustrations pour l'*Histoire de huit ans*. 4 fr.
HISTOIRE DU SECOND EMPIRE (1848-1870), par *Taxile Delord*. 6 volumes in-8. . . . . 42 »
Chaque volume séparément . . . . 7 »
LA GUERRE DE 1870-1871, par *Boert*, d'après le colonel fédéral suisse Rustow. 1 vol. in-18. . . . . 3 50
LA FRANCE POLITIQUE ET SOCIALE, par *Aug. Laugel*. 1 volume in-8. 5 »
HISTOIRE DES COLONIES FRANÇAISES, par *P. Gaffarel*. 1 vol. in-18. . . 3 50
(*Sous presse.*)

ANGLETERRE

HISTOIRE GOUVERNEMENTALE DE L'ANGLETERRE, DEPUIS 1770 JUSQU'A 1830, par sir *G. Cornewal Lewis*. 1 vol. in-8, traduit de l'anglais . . . . . 7 fr.
HISTOIRE DE L'ANGLETERRE depuis la reine Anne jusqu'à nos jours, par *H. Reynald*. 1 vol. in-18. . . . . 3 50
LES QUATRE GEORGES, par *Tackeray*, trad. de l'anglais par Lefoyer. 1 vol. in-18. . . . . 3 50
LA CONSTITUTION ANGLAISE, par *W. Bagehot*, traduit de l'anglais. 1 vol. in-18. . . . . 3 50
LOMBART-STREET, le marché financier en Angleterre, par *W. Bagehot*. 1 vol. in-18. . . . . 3 50
LORD PALMERSTON ET LORD RUSSEL, par *Aug. Laugel*. 1 volume in-18 (1876) 3 50

ALLEMAGNE

LA PRUSSE CONTEMPORAINE ET SES INSTITUTIONS, par *K. Hillebrand*. 1 vol. in-18. . . . . 3 50
HISTOIRE DE LA PRUSSE, depuis la mort de Frédéric II jusqu'à la bataille de Sadowa, par *Eug. Véron*. 1 vol. in-18 . . . . 3 50
HISTOIRE DE L'ALLEMAGNE, depuis la bataille de Sadowa jusqu'à nos jours, par *Eug. Véron*. 1 vol. in-18. . . . . 3 50
L'ALLEMAGNE CONTEMPORAINE, par *Ed. Bourloton*. 1 vol. in-18. . . . 3 50

AUTRICHE-HONGRIE

HISTOIRE DE L'AUTRICHE, depuis la mort de Marie-Thérèse jusqu'à nos jours, par *L. Asseline*. 1 volume in-18. . . . . 3 50
HISTOIRE DES HONGROIS et de leur littérature politique de 1790 à 1815, par *Ed. Sayous*. 1 vol. in-18. 3 50

ESPAGNE

L'ESPAGNE CONTEMPORAINE, journal d'un voyageur, par *Louis Teste*. 1 vol. in-18. . . . . 3 50
HISTOIRE DE L'ESPAGNE, depuis la mort de Charles III jusqu'à nos jours, par *H. Reynald*. 1 vol. in-18. . . . . 3 50

RUSSIE

LA RUSSIE CONTEMPORAINE, par *Herbert Barry*, traduit de l'anglais. 1 vol. in-18. . . . . 3 50
HISTOIRE CONTEMPORAINE DE LA RUSSIE, par M. *F. Brunetière*. 1 volume in-18 . . . . (*Sous presse.*) 3 50

SUISSE

LA SUISSE CONTEMPORAINE, par *H. Dixon*. 1 vol. in-18, traduit de l'anglais. 3 50
HISTOIRE DU PEUPLE SUISSE, par *Daendliker*, traduit de l'allemand par madame *Jules Favre*, et précédé d'une Introduction de M. *Jules Favre*. 1 vol. in-8 . . . . 5 fr.

ITALIE

HISTOIRE DE L'ITALIE, depuis 1815 jusqu'à nos jours, par *Elie Sorin*. 1 vol. in-8 . . . . (*Sous presse.*) 3 50

AMÉRIQUE

HISTOIRE DE L'AMÉRIQUE DU SUD, depuis sa conquête jusqu'à nos jours, par *Alf. Deberle*. 1 vol. in-18. 3 50
HISTOIRE DE L'AMÉRIQUE DU NORD (États-Unis, Canada, Mexique), par *Ad. Cohn*. 1 vol. in-18. . . . . (*Sous presse.*)
LES ETATS-UNIS PENDANT LA GUERRE, 1861-1864. Souvenirs personnels, par *Aug. Laugel*. 1 vol. in-18. . . . . 3 50

Eug. Despois. LE VANDALISME RÉVOLUTIONNAIRE. Fondations littéraires, scientifiques et artistiques de la Convention. 1 vol. in-18. . . . . . 3 50
Victor Meunier. SCIENCE ET DÉMOCRATIE. 2 vol. in-18, chacun séparément 3 50
Jules Barni. HISTOIRE DES IDÉES MORALES ET POLITIQUES EN FRANCE AU XVIII[e] SIÈCLE. 2 vol. in-18, chaque volume 3 50
— NAPOLÉON I[er] ET SON HISTORIEN M. THIERS. 1 vol. in-18. . . . 3 50
— LES MORALISTES FRANÇAIS AU XVIII[e] SIÈCLE. 1 vol. in 18. . . . 3 50
Émile Montégut. LES PAYS-BAS. Impressions de voyage et d'art. 1 vol. in-18. . . . . 3 50
Émile Beaussire. LA GUERRE ÉTRANGÈRE ET LA GUERRE CIVILE. 1 vol. in-18. . . . . 3 50
J. Clamageran. LA FRANCE RÉPUBLICAINE. 1 volume in-18. . . 3 50
E. Duvergier de Hauranne. LA RÉPUBLIQUE CONSERVATRICE. 1 vol. in-18. . . . . 3 50

ÉDITIONS ÉTRANGÈRES

Éditions anglaises.

AUGUSTE LAUGEL. The United States during the war. In-8. 7 shill. 6 p.
ALBERT RÉVILLE. History of the doctrine of the deity of Jesus-Christ. 3 sh. 6 p.
H. TAINE. Italy (Naples et Rome). 7 sh. 6 p.
H. TAINE. The Philosophy of art. 3 sh.
PAUL JANET. The Materialism of present day. 1 vol. in-18, rel. 3 shill.

Éditions allemandes.

JULES BARNI. Napoleon I. In-18. 3 m.
PAUL JANET. Der Materialismus unserer Zeit. 1 vol. in-18. 3 m.
H. TAINE. Philosophie der Kunst. 1 vol. in-18. 3 m.

BIBLIOTHÈQUE SCIENTIFIQUE

INTERNATIONALE

La *Bibliothèque scientifique internationale* n'est pas une entreprise de librairie ordinaire. C'est une œuvre dirigée par les auteurs mêmes, en vue des intérêts de la science, pour la populariser sous toutes ses formes, et faire connaître immédiatement dans le monde entier les idées originales, les directions nouvelles, les découvertes importantes qui se font chaque jour dans tous les pays. Chaque savant expose les idées qu'il a introduites dans la science et condense pour ainsi dire ses doctrines les plus originales.

On peut ainsi, sans quitter la France, assister et participer au mouvement des esprits en Angleterre, en Allemagne, en Amérique, en Italie, tout aussi bien que les savants mêmes de chacun de ces pays.

La *Bibliothèque scientifique internationale* ne comprend pas seulement des ouvrages consacrés aux sciences physiques et naturelles, elle aborde aussi les sciences morales, comme la philosophie, l'histoire, la politique et l'économie sociale, la haute législation, etc.; mais les livres traitant des sujets de ce genre se rattacheront encore aux sciences naturelles, en leur empruntant les méthodes d'observation et d'expérience qui les ont rendues si fécondes depuis deux siècles.

Cette collection paraît à la fois en français, en anglais, en allemand, en russe et en italien : à Paris, chez Germer Baillière et Cie ; à Londres, chez C. Kegan, Paul et Cie ; à New-York, chez Appleton ; à Leipzig, chez Brockhaus ; à Saint-Pétersbourg, chez Koropchevski et Goldsmith, et à Milan, chez Dumolard frères.

EN VENTE :

VOLUMES IN-8, CARTONNÉS A L'ANGLAISE, A 6 FRANCS

Les mêmes, en demi-reliure, veau. — 10 francs.

1. J. TYNDALL. **Les glaciers et les transformations de l'eau**, avec figures. 1 vol. in-8. 2ᵉ édition. 6 fr.
2. MAREY. **La machine animale**, locomotion terrestre et aérienne, avec de nombreuses fig. 1 vol. in-8. 2ᵉ édition. 6 fr.
3. BAGEHOT. **Lois scientifiques du développement des nations** dans leurs rapports avec les principes de la sélection naturelle et de l'hérédité. 1 vol. in-8. 3ᵉ édition. 6 fr.
4. BAIN. **L'esprit et le corps**. 1 vol. in-8. 3ᵉ édition. 6 fr.
5. PETTIGREW. **La locomotion chez les animaux**, marche, natation. 1 vol. in-8, avec figures. 6 fr.
6. HERBERT SPENCER. **La science sociale**. 1 v. in-8. 4ᵉ éd. 6 fr.

7. VAN BENEDEN. **Les commensaux et les parasites dans le règne animal.** 1 vol. in-8, avec figures. 2e édit. 6 fr.

8. O. SCHMIDT. **La descendance de l'homme et le darwinisme.** 1 vol. in-8, avec fig. 3e édition, 1878. 6 fr.

9. MAUDSLEY. **Le crime et la folie.** 1 vol. in-8. 3e édit. 6 fr.

10. BALFOUR STEWART. **La conservation de l'énergie,** suivie d'une étude sur la nature de la force, par *M. P. de Saint-Robert*, avec figures. 1 vol. in-8. 2e édition. 6 fr.

11. DRAPER. **Les conflits de la science et de la religion.** 1 vol. in-8. 5e édition, 1878. 6 fr.

12. SCHUTZENBERGER. **Les fermentations.** 1 vol. in-8, avec fig. 3e édition, 1878. 6 fr.

13. L. DUMONT. **Théorie scientifique de la sensibilité.** 1 vol. in-8. 2e édition. 6 fr.

14. WHITNEY. **La vie du langage.** 1 vol. in-8. 2e édit. 6 fr.

15. COOKE ET BERKELEY. **Les champignons.** 1 vol. in-8, avec figures. 3e édition. 6 fr.

16. BERNSTEIN. **Les sens.** 1 vol. in-8, avec 91 fig. 2e édit. 6 fr.

17. BERTHELOT. **La synthèse chimique.** 1 vol. in-8. 3e édition. 1879. 6 fr.

18. VOGEL. **La photographie et la chimie de la lumière,** avec 95 figures. 1 vol. in-8. 2e édition. 6 fr.

19. LUYS. **Le cerveau et ses fonctions,** avec figures. 1 vol. in-8. 3e édition. 6 fr.

20. STANLEY JEVONS. **La monnaie et le mécanisme de l'échange.** 1 vol. in-8. 2e édition. 6 fr.

21. FUCHS. **Les volcans.** 1 vol. in-8, avec figures dans le texte et une carte en couleur. 2e édition. 6 fr.

22. GÉNÉRAL BRIALMONT. **Les camps retranchés et leur rôle dans la défense des États,** avec fig. dans le texte et 2 planches hors texte. 6 fr.

23. DE QUATREFAGES. **L'espèce humaine.** 1 vol. in-8. 4e édition. 1878. 6 fr.

24. BLASERNA ET HELMOLTZ. **Le son et la musique,** et *les Causes physiologiques de l'harmonie musicale.* 1 vol. in-8, avec figures, 2e édit. 1879 6 fr.

25. ROSENTHAL. **Les nerfs et les muscles.** 1 vol. in-8, avec 75 figures. 2e édition, 1878. 6 fr.

26. BRUCKE ET HELMHOLTZ. **Principes scientifiques des beaux-arts,** suivis de **l'Optique et la peinture,** avec 39 figures dans le texte. 1878. 6 fr.

27. WURTZ. **La théorie atomique.** 1 vol. in-8. 2e éd., 1879. 6 fr.

28-29. SECCHI (le Père). **Les étoiles.** 2 vol. in-8, avec 63 figures dans le texte et 17 pl. en noir et en couleurs tirées hors texte, 1879. 12 fr.

OUVRAGES SUR LE POINT DE PARAITRE :

JOLY. **L'homme primitif** (avec figures).

A. BAIN. **La science de l'éducation.**

HERBERT SPENCER. **Introduction à la morale.**

THURSTON. **Histoire des machines à vapeur** (avec figures).

E. CHANTRE. **L'âge de bronze** (avec figures).

RÉCENTES PUBLICATIONS

HISTORIQUES ET PHILOSOPHIQUES

Qui ne se trouvent pas dans les Bibliothèques.

ALAUX. **La religion progressive.** 1869. 1 vol. in-18. 3 fr. 50

ARRÉAT. **Une éducation intellectuelle.** 1 vol. in-18. 2 fr. 50

AUDIFFRET-PASQUIER. **Discours devant les commissions de la réorganisation de l'armée et des marchés.** In-4. 2 fr. 50

BARNI. Voy. KANT, pages 3, 10, 11 et 22.

BARTHÉLEMY SAINT-HILAIRE. Voyez PHILOSOPHIE ANCIENNE, pages 2 et 7.

BAUTAIN. **La philosophie morale.** 2 vol. in-8. 12 fr.

BÉNARD (Ch.). **De la Philosophie dans l'éducation classique,** 1862. 1 fort vol. in-8. 6 fr.

BÉNARD (Ch.). Voyez SCHELLING, page 3 et HEGEL, pages 3 et 4.

BERTAULD (P.-A). **Introduction à la recherche des causes premières. — De la méthode.** Tome Ier. 1 vol. in-18. 3 fr. 50

BLAIZE (A.). **Des monts-de-piété** et des banques de prêts sur gages en France et dans les divers États. 2 vol. in-8. 15 fr.

BLANCHARD. **Les métamorphoses, les mœurs et les instincts des insectes,** par M. Émile BLANCHARD, de l'Institut, professeur au Muséum d'histoire naturelle. 1 magnifique volume in-8 jésus, avec 160 figures intercalées dans le texte et 40 grandes planches hors texte. 2e édition, 1877. Prix, broché. 25 fr.
Relié en demi-maroquin. 30 fr.

BLANQUI. **L'éternité par les astres,** hypothèse astronomique. 1872, in-8. 2 fr.

BORÉLY (J.). **Nouveau système électoral, représentation proportionnelle de la majorité et des minorités.** 1870, 1 vol. in-18 de XVIII-194 pages. 2 fr. 50

BOUCHARDAT. **Le travail,** son influence sur la santé (conférences faites aux ouvriers). 1863. 1 vol. in-18. 2 fr. 50

BOURBON DEL MONTE (François). **L'homme et les animaux,** essai de psychologie positive. 1 vol. in-8, avec 3 pl. hors texte. 5 fr.

BOURDET (Eug.). **Principe d'éducation positive,** nouvelle édition, entièrement refondue, précédée d'une préface de M. CH. ROBIN. 1 vol. in-18 (1877). 3 fr. 50

BOURDET (Eug.). **Vocabulaire des principaux termes de la philosophie positive,** avec notices biographiques appartenant au calendrier positiviste. 1 vol. in-18 (1875). 3 fr. 50

BOUTROUX. **De la contingence des lois de la nature.** In-8, 1874. 4 fr.

CADET. **Hygiène, inhumation, crémation** ou incinération des corps. 1 vol. in-18, avec figures dans le texte. 2 fr.

CARETTE (le colonel). **Études sur les temps antéhistoriques.** Première étude : *Le Langage*. 1 vol. in-8, 1878. 8 fr.

CHASLES (PHILARÈTE). **Questions du temps et problèmes d'autrefois.** Pensées sur l'histoire, la vie sociale, la littérature. 1 vol. in-18, édition de luxe. 3 fr.

CLAVEL. **La morale positive.** 1873, 1 vol. in-18. 3 fr.

CLAVEL. **Les principes au XIX[e] siècle.** 1 v. in-18 ,1877. 1 fr.

CONTA. **Théorie du fatalisme.** 1 vol. in-18, 1877. 4 fr.

COQUEREL (Charles). **Lettres d'un marin à sa famille.** 1870, 1 vol. in-18. 3 fr. 50

COQUEREL fils (Athanase). **Libres études** (religion, critique, histoire, beaux-arts). 1867, 1 vol. in-8. 5 fr.

COQUEREL fils (Athanase). **Pourquoi la France n'est-elle pas protestante?** Discours prononcé à Neuilly le 1[er] novembre 1866. 2[e] édition, in-8. 1 fr.

COQUEREL fils (Athanase). **La charité sans peur,** sermon en faveur des victimes des inondations, prêché à Paris le 18 novembre 1866. In-8. 75 c.

COQUEREL fils (Athanase). **Évangile et liberté,** discours d'ouverture des prédications protestantes libérales, prononcé le 8 avril 1868. In-8. 50 c.

COQUEREL fils (Athanase). **De l'éducation des filles,** réponse à Mgr l'évêque d'Orléans, discours prononcé le 3 mai 1868. In-8. 1 fr.

CORBON. **Le secret du peuple de Paris.** 1 vol. in-8. 5 fr.

CORMENIN (DE)- TIMON. **Pamphlets anciens et nouveaux.** Gouvernement de Louis-Philippe, République, Second Empire. 1 beau vol. in-8 cavalier. 7 fr. 50

Conférences de la Porte-Saint-Martin pendant le siége de Paris. Discours de MM. *Desmarets* et *de Pressensé.* — Discours de M. *Coquerel,* sur les moyens de faire durer la République. — Discours de M. *Le Berquier,* sur la Commune. — Discours de M. *E. Bersier,* sur la Commune. — Discours de M. *H. Cernuschi,* sur la Légion d'honneur. In-8. 1 fr. 25

Sir G. CORNEWALL LEWIS. **Quelle est la meilleure forme de gouvernement?** Ouvrage traduit de l'anglais, précédé d'une Étude sur la vie et les travaux de l'auteur, par M. Mervoyer, docteur ès lettres. 1867, 1 vol. in-8. 3 fr. 50

CORTAMBERT (Louis). **La religion du progrès.** 1874, 1 vol. in-18. 3 fr. 50

DAURIAC (Lionel). **Des notions de force et de matière dans les sciences de la nature.** 1 vol. in-8, 1878, 5 fr.

DAVY. **Les conventionnels de l'Eure.** Buzot, Duroy, Lindet, à travers l'histoire. 2 forts vol. in-8 (1876). 18 fr.

DELAVILLE. **Cours pratique d'arboriculture fruitière** pour la région du nord de la France, avec 269 fig. In-8. 6 fr.

DELBOEUF. **La psychologie comme science naturelle.** 1 vol. in-8, 1876. 2 fr. 50

DELEUZE. **Instruction pratique sur le magnétisme animal,** précédée d'une Notice sur la vie de l'auteur. 1853. 1 vol. in-12. 3 fr. 50

DESJARDINS. **Les Jésuites et l'université devant le parlement de Paris** au XVI[e] siècle, 1 br. in-8 (1877). 1 fr. 25

DESTREM (J.). **Les déportations du Consulat.** 1 br. in-8. 1 fr. 50

DOLLFUS (Ch.). **De la nature humaine.** 1868, 1 v. in-8. 5 fr.

DOLLFUS (Ch.). **Lettres philosophiques.** 3[e] édition. 1869, 1 vol. in-18. 3 fr. 50

DOLLFUS (Ch.). **Considérations sur l'histoire.** Le monde antique. 1872, 1 vol. in-8. 7 fr. 50

DOLLFUS (Ch.). **L'âme dans les phénomènes de conscience.** 1 vol. in-18 (1876). 3 fr.

DUBOST (Antonin). **Des conditions de gouvernement en France.** 1 vol. in-8 (1875). 7 fr. 50

DUFAY. **Études sur la Destinée,** 1 vol. in-18, 1876. 3 fr.

DUMONT (Léon). **Le sentiment du gracieux.** 1 vol. in-8. 3 fr.

DUMONT (Léon). **Des causes du rire.** 1 vol. in-8. 2 fr.

DUMONT (Léon). Voyez pages 4, 7 et 12.

DU POTET. **Manuel de l'étudiant magnétiseur.** Nouvelle édition. 1868, 1 vol. in-18. 3 fr. 50

DU POTET. **Traité complet de magnétisme,** cours en douze leçons. 1879, 4e édition, 1 vol. in-8 de 634 pages. 8 fr.

DUPUY (Paul). **Études politiques,** 1874. 1 v. in-8. 3 fr. 50

DUVAL-JOUVE. **Traité de Logique,** 1855. 1 vol. in-8. 6 fr.

Éléments de science sociale. Religion physique, sexuelle et naturelle. 1 vol. in-18. 3e édit., 1877. 3 fr. 50

ÉLIPHAS LÉVI. **Dogme et rituel de la haute magie.** 1861, 2e édit., 2 vol. in-8, avec 24 fig. 18 fr.

ÉLIPHAS LÉVI. **Histoire de la magie,** 1860, 1 vol. in-8, avec 90 fig. 12 fr.

ÉLIPHAS LÉVI. **La science des esprits,** révélation du dogme secret des Kabbalistes, esprit occulte de l'Évangile, appréciation des doctrines et des phénomènes spirites. 1865, 1 v. in-8. 7 fr.

ÉLIPHAS LÉVI. **Clef des grands mystères,** suivant Hénoch, Abraham, Hermès Trismégiste et Salomon. 1861, 1 vol. in-8, avec 20 planches. 12 fr.

EVANS (John). **Les âges de la pierre,** 1 beau volume grand in-8, avec 467 fig. dans le texte, trad. par M. Ed. BARBIER. 1878. 15 fr. — En demi-reliure. 18 fr.

FABRE (Joseph). **Histoire de la philosophie.** Première partie : Antiquité et moyen âge. 1 v. in-12, 1877. 3 fr. 50
Deuxième partie : Renaissance et temps modernes. (*Sous presse.*)

FAU. **Anatomie des formes du corps humain,** à l'usage des peintres et des sculpteurs. 1866, 1 vol. in-8 et atlas de 25 planches. 2e édition. Prix, fig. noires. 20 fr.; fig. coloriées. 35 fr.

FAUCONNIER. **La question sociale,** in-18, 1878. 3 fr. 50

FAUCONNIER. **Protection et libre échange,** brochure in-8 (1879). 2 fr.

FOX (W.-J.). **Des idées religieuses.** In-12. 1876. 3 fr.

FERBUS (N.). **La science positive du bonheur.** 1 v. in-18. 3 fr.

FERRIER (David). **Les fonctions du cerveau.** 1 vol. in-8, traduit de l'anglais. 1878, avec fig. 10 fr.

FERRON (de). **Théorie du progrès,** 2 vol. in-18. 7 fr.

FERRIÈRE (Em.). **Le darwinisme.** 1872, 1 v. in-18. 4 fr. 50

FONCIN. **Essai sur le ministère de Turgot.** 1 vol. grand in-8 (1876). 8 fr.

FOUCHER DU CAREIL. Voyez LEIBNIZ, p. 2.

FOUILLÉE. Voyez p. 2 et 9.

FOX (W.-J.). **Des idées religieuses.** In-8, 1876. 3 fr.

FRÉDÉRIQ. **Hygiène populaire.** 1 vol. in-12, 1875. 4 fr.

GASTINEAU. **Voltaire en exil.** 1 vol. in-18. 3 fr.

GÉRARD (Jules). **Maine de Biran, essai sur sa philosophie.** 1 fort vol. in-8. 1876. 10 fr.

GOUET (AMÉDÉE). **Histoire nationale de France,** d'après des documents nouveaux.

Tome I. Gaulois et Francks. — Tome II. Temps féodaux. — Tome III. Tiers état. — Tome IV. Guerre des princes. — Tome V. Renaissance. — Tome VI. Réforme. — Tome VII. Guerres de religion. (*Sous presse.*) Prix de chaque vol. in-8. 5 fr.

GUICHARD (Victor). **La liberté de penser**, fin du pouvoir spirituel. 1 vol. in-18, 2e édition, 1878. 3 fr. 50

GUILLAUME (de Moissey). **Nouveau traité des sensations.** 2 vol. in-8 (1876). 15 fr.

HERZEN. **Œuvres complètes.** Tome Ier. *Récits et nouvelles.* 1874, 1 vol. in-18. 3 fr. 50

HERZEN. **De l'autre Rive.** 4e édition, traduit du russe par M. Herzen fils. 1 vol. in-18. 3 fr. 50

HERZEN. **Lettres de France et d'Italie.** 1871, in-18. 3 fr. 50

ISSAURAT. **Moments perdus de Pierre-Jean**, observations, pensées, 1868, 1 vol. in-18. 3 fr.

ISSAURAT. **Les alarmes d'un père de famille**, suscitées, expliquées, justifiées et confirmées par lesdits faits et gestes de Mgr Dupanloup et autres. 1868, in-8. 1 fr.

JANET (Paul). Voyez pages 2, 4, 6, 9 et 11.

JOZON (Paul). **Des principes de l'écriture phonétique** et des moyens d'arriver à une orthographe rationnelle et à une écriture universelle. 1 vol. in-18. 1877. 3 fr. 50

LABORDE. **Les hommes et les actes de l'insurrection de Paris** devant la psychologie morbide. 1 vol. in-18. 2 fr. 50

LACHELIER. **Le fondement de l'induction.** 1 vol. in-8. 3 fr. 50

LACOMBE. **Mes droits.** 1869, 1 vol. in-12. 2 fr. 50

LAMBERT. **Hygiène de l'Égypte.** 1873, 1 vol. in-18. 2 fr. 50

LANGLOIS. **L'homme et la Révolution.** Huit études dédiées à P.-J. Proudhon. 1867. 2 vol. in-18. 7 fr.

LAUSSEDAT. **La Suisse.** Études médicales et sociales. 2e édit., 1875. 1 vol. in-18. 3 fr. 50

LAVELEYE (Em. de). **De l'avenir des peuples catholiques.** 1 brochure in-8. 21e édit. 1876. 25 c.

LAVELEYE (Em. de). Voy. pages 7 et 9.

LAVERGNE (Bernard). **L'ultramontanisme et l'État.** 1 vol. in-8 (1875). 1 fr. 50

LE BERQUIER. **Le barreau moderne.** 1871, in-18. 3 fr. 50

LEDRU (Alphonse). **Organisation, attributions et responsabilité des conseils de surveillance des sociétés en commandite par actions.** Grand in-8 (1876). 3 fr. 50

LEDRU (Alphonse). **Des publicains et des Sociétés vectigaliennes.** 1 vol. grand in-8 (1876). 3 fr.

LEDRU-ROLLIN. **Discours politiques et écrits divers**, 2 vol. in-8 cavalier (1879). 12 fr.

LEMER (Julien). **Dossier des jésuites et des libertés de l'Église gallicane.** 1 vol. in-18 (1877). 3 fr. 50

LITTRÉ. **Conservation, révolution et positivisme.** 1 vol. in-12, 2e édition (1879). 5 fr.

LITTRÉ. **Fragments de philosophie.** 1 vol. in-8. 1876. 8 fr.

LITTRÉ. **Application de la philosophie positive au gouvernement des Sociétés.** In-8. 3 fr. 50

LORAIN (P.). **Jenner et la vaccine.** Conférence historique. 1870, broch. in-8 de 48 pages. 1 fr. 50

LORAIN (P.). **L'assistance publique.** 1871, in-4 de 56 p. 1 fr.

LUBBOCK (sir John). **L'homme préhistorique**, étudié d'après les monuments et les costumes retrouvés dans les différents pays de l'Europe, suivi d'une Description comparée des mœurs des sauvages modernes, traduit de l'anglais par M. Ed. BARBIER. 526 figures intercalées dans le texte. 1876, 2e édition, considérablement augmentée, suivie d'une conférence de M. P. BROCA sur *les Troglodytes de la Vezère*. 1 beau vol. in-8, br. 15 fr.
Cart. riche, doré sur tranche. 18 fr.

LUBBOCK (sir John). **Les origines de la civilisation.** État primitif de l'homme et mœurs des sauvages modernes. 1877, 1 vol. grand in-8 avec figures et planches hors texte. Traduit de l'anglais par M. Ed. BARBIER. 2e édition. 1877. 15 fr.
Relié en demi-maroquin avec nerfs. 18 fr.

MAGY. **De la science et de la nature**, essai de philosophie première. 1 vol. in-8. 6 fr.

MARAIS (Aug.). **Garibaldi et l'armée des Vosges.** 1872, 1 vol. in-18. 1 fr. 50

MENIÈRE. **Cicéron médecin**, étude médico-littéraire. 1862, 1 vol. in-18. 4 fr. 50

MENIÈRE. **Les consultations de madame de Sévigné**, étude médico-littéraire. 1864, 1 vol. in-8. 3 fr.

MESMER. **Mémoires et aphorismes**, suivi des procédés de d'Eslon. Nouvelle édition, avec des notes, par J.-J.-A. RICARD. 1846, in-18. 2 fr. 50

MICHAUT (N.). **De l'imagination.** Études psychologiques. 1 vol. in-8 (1876). 5 fr.

MILSAND. **Les études classiques** et l'enseignement public. 1873, 1 vol. in-18. 3 fr. 50

MILSAND. **Le code et la liberté.** 1865, in-8. 2 fr.

MIRON. **De la séparation du temporel et du spirituel.** 1866, in-8. 3 fr. 50

MORIN. **Du magnétisme et des sciences occultes.** 1860, 1 vol. in-8. 6 fr.

MORIN (Frédéric). **Politique et philosophie**, précédé d'une introduction de M. JULES SIMON. 1 vol. in-18. 1876. 3 fr. 50

MUNARET. **Le médecin des villes et des campagnes.** 4e édition, 1862, 1 vol. grand in-18. 4 fr. 50

NOLEN (D.). **La critique de Kant et la métaphysique de Leibniz**, histoire et théorie de leurs rapports. 1 volume in-8 (1875). 6 fr.

NOURRISSON. **Essai sur la philosophie de Bossuet.** 1 vol. in-8. 4 fr.

OGER. **Les Bonaparte** et les frontières de la France. In-18. 50 c.

OGER **La République.** 1871, brochure in-8. 50 c.

OLLÉ-LAPRUNE. **La philosophie de Malebranche.** 2 vol. in-8. 16 fr.

PARIS (comte de). **Les associations ouvrières en Angleterre** (trades-unions). 1869, 1 vol. gr. in-8. 2 fr. 50
Édition sur papier de Chine : Broché. 12 fr.
— Reliure de luxe. 20 fr.

PELLETAN (Eugène). Voyez pages 22 et 25.

PENJON. **Berkeley**, sa vie et ses œuvres. In-8, 1878. 7 fr. 50

PEREZ (Bernard). **Les trois premières années de l'enfant**, étude de psychologie expérimentale. 1878, 1 vol. 3 fr. 50

PETROZ (P.). **L'art et la critique en France** depuis 1822. 1 vol. in-18. 1875. 3 fr. 50

POEY (André). **Le positivisme.** 1 fort vol. in-12 (1876). 4 fr. 50

PUISSANT (Adolphe). **Erreurs et préjugés populaires.** 1873, 1 vol. in-18. 3 fr. 50

Recrutement des armées de terre et de mer, loi de 1872. 1 vol. in-4. 12 fr.

Réorganisation des armées active et territoriale, lois de 1873-1875. 1 vol. in-4. 18 fr.

REYMOND (William). **Histoire de l'art.** 1874, 1 vol. in-8. 5 fr.

RIBOT (Paul). **Matérialisme et spiritualisme.** 1873, in-8. 6 fr.

SALETTA. **Principe de logique positive,** ou traité de scepticisme positif. Première partie (de la connaissance en général). 1 vol. gr. in-8. 3 fr. 50

SECRÉTAN. **Philosophie de la liberté,** l'histoire, l'idée. 3e édition, 1879, 2 vol. in-8. 10 fr.

SIEGFRIED (Jules). **La misère, son histoire, ses causes, ses remèdes.** 1 vol. grand in-18 (1877). 3 fr.

SIÈREBOIS. **Autopsie de l'âme.** Identité du matérialisme et du vrai spiritualisme. 2e édit. 1873, 1 vol. in-18. 2 fr. 50

SIÈREBOIS. **La morale** fouillée dans ses fondements. Essai d'anthropodicée. 1867, 1 vol. in-8. 6 fr.

SIÈREBOIS. **Psychologie réaliste.** Étude sur les éléments réels de l'âme et de la pensée. 1 vol. in-18 (1876). 2 fr. 50

SMEE (A.). **Mon jardin,** géologie, botanique, histoire naturelle. 1876, 1 magnifique vol. gr in-8, orné de 1300 fig. et 52 pl. hors texte, traduit de l'anglais par M. BARBIER. 1876. Broché. 15 fr.
Cartonnage riche, doré sur tranches. 20 fr.

SOREL (ALBERT). **Le traité de Paris du 20 novembre 1815.** 1873, 1 vol. in-8. 4 fr. 50

THULIÉ. **La folie et la loi.** 1867, 2e édit., 1 vol. in-8. 3 fr. 50

THULIÉ. **La manie raisonnante du docteur Campagne.** 1870, broch. in-8 de 132 pages. 2 fr.

TIBERGHIEN. **Les commandements de l'humanité.** 1872, 1 vol. in-18. 3 fr.

TIBERGHIEN. **Enseignement et philosophie.** In-18. 4 fr.

TISSANDIER. **Études de Théodicée.** 1869, in-8 de 270 p. 4 fr.

TISSOT. **Principes de morale,** leur caractère rationnel et universel, leur application. Couronné par l'Institut. In-8. 6 fr.

TISSOT. Voyez KANT, page 3.

VACHEROT. Voyez p. 2 et 7.

VAN DER REST. **Platon et Aristote.** Essai sur les commencements de la science politique. 1 fort vol. in-8 (1876). 10 fr.

VÉRA. **Strauss. L'ancienne et la nouvelle foi.** In-8. 6 fr.

VÉRA. **Cavour et l'Église libre dans l'État libre.** 1874, in-8. 3 fr. 50

VÉRA. **L'Hegélianisme et la philosophie.** In-18. 3 fr. 50

VÉRA. **Mélanges philosophiques.** 1 vol. in-8, 1862. 5 fr.

VÉRA. **Platonis, Aristotelis et Hegelii de medio termino doctrina.** 1 vol. in-8. 1845. 1 fr. 50

VILLIAUMÉ. **La politique moderne,** traité complet de politique. 1873, 1 beau vol. in-8. 6 fr.

WEBER. **Histoire de la philosophie européenne.** 1878, 1 vol. in-8. 2e édition. 10 fr.

YUNG (EUGÈNE). **Henri IV, écrivain.** 1 vol. in-8. 1855. 5 fr.

ZIMMERMANN. **De la solitude.** In-8. 3 fr. 50

ENQUÊTE PARLEMENTAIRE SUR LES ACTES DU GOUVERNEMENT

DE LA DÉFENSE NATIONALE

DÉPOSITIONS DES TÉMOINS :

TOME PREMIER. Dépositions de MM. Thiers, maréchal Mac-Mahon, maréchal Le Bœuf, Benedetti, duc de Gramont, de Talhouët, amiral Rigault de Genouilly, baron Jérôme David, général de Palikao, Jules Brame, Dréolle, etc.

TOME II. Dépositions de MM. de Chandordy, Laurier, Cresson, Dréo, Ranc, Rampont, Steenackers, Fernique, Robert, Schneider, Buffet, Lebreton et Hébert, Bellangé, colonel Alavoine, Gervais, Bécherelle, Robin, Muller, Boutefoy, Meyer, Clément et Simonneau, Fontaine, Jacob, Lemaire, Petetin, Guyot-Montpayroux, général Soumain, de Legge, colonel Vabre, de Crisenoy, colonel Ibos, etc.

TOME III. Dépositions militaires de MM. de Freycinet, de Serres, le général Lefort, le général Ducrot, le général Vinoy, le lieutenant de vaisseau Farcy, le commandant Amet, l'amiral Pothuau, Jean Brunet, le général de Beaufort-d'Hautpoul, le général de Valdan, le général d'Aurelle de Paladines, le général Chanzy, le général Martin des Pallières, le général de Sonis, etc.

TOME IV. Dépositions de MM. le général Bordone, Mathieu, de Laborie, Luce-Villiard, Castillon, Debusschère, Darcy, Chenet, de La Taille, Baillehache, de Grancey, L'Hermite, Pradier, Middleton, Frédéric Morin, Thoyot, le maréchal Bazaine, le général Boyer, le maréchal Canrobert, etc. Annexe à la déposition de M. Testelin note de M. le colonel Denfert, note de la Commission, etc.

TOME V. Dépositions complémentaires et réclamations. — Rapports de la préfecture de police en 1870-1871. — Circulaires, proclamations et bulletins du Gouvernement de la Défense nationale. — Suspension du tribunal de la Rochelle ; rapport de M. de La Borderie ; dépositions.

ANNEXE AU TOME V. Deuxième déposition de M. Cresson. Événements de Nîmes, affaire d'Aïn Yagout. — Réclamations de MM. le général Bellot et Engelhart. — Note de la Commission d'enquête (1 fr.).

RAPPORTS :

TOME PREMIER. M. *Chaper*, les procès-verbaux des séances du Gouvernement de la Défense nationale. — M. *de Sugny*, les événements de Lyon sous le Gouv. de la Défense nat. — M. *de Rességuier*, les actes du Gouv. de la Défense nat. dans le sud-ouest de la France.

TOME II. M. *Saint-Marc Girardin*, la chute du second Empire. — M. *de Sugny*, les événements de Marseille sous le Gouv. de la Défense nat.

TOME III. M. *le comte Daru*, la politique du Gouvernement de la Défense nationale à Paris.

TOME IV. M. *Chaper*, de la Défense nat. au point de vue militaire à Paris.

TOME V. *Boreau-Lajanadie*, l'emprunt Morgan. — M. *de la Borderie*, le camp de Conlie et l'armée de Bretagne. — M. *de la Sicotière*, l'affaire de Dreux.

TOME VI. M. *de Rainneville*, les actes diplomatiques du Gouv. de la Défense nat. — M. *A. Lallié*, les postes et les télégraphes pendant la guerre. — M. *Delsol*. la ligne du Sud-Ouest. — M. *Perrot*, la défense en province. (1re *partie*.)

TOME VII. M. *Perrot*, les actes militaires du Gouv. la Défense nat. en province (2e *partie* : Expédition de l'Est).

TOME VIII. M. *de la Sicotière*, sur l'Algérie.

TOME IX. Algérie, dépositions des témoins. Table générale et analytique des dépositions des témoins avec renvoi aux rapports (10 fr.).

TOME X. M. *Boreau-Lajanadie*, le Gouvernement de la Défense nationale à Tours et à Bordeaux. (5 fr.).

PIÈCES JUSTIFICATIVES :

TOME PREMIER. Dépêches télégraphiques officielles, première partie.

TOME DEUXIÈME. Dépêches télégraphiques officielles, deuxième partie. — Pièces justificatives du rapport de M. Saint-Marc Girardin.

PRIX DE CHAQUE VOLUME. . . . . **15 fr.**

PRIX DE L'ENQUÊTE COMPLÈTE EN 18 VOLUMES. . . . **241 fr.**

Rapports sur les actes du Gouvernement de la Défense nationale, se vendant séparément :

DE RESSÉGUIER. — Toulouse sous le Gouv. de la Défense nat. In-4. 2 fr. 50
SAINT-MARC GIRARDIN. — La chute du second Empire. In-4. 4 fr. 50
Pièces justificatives du rapport de M. Saint-Marc Girardin. 1 vol. in-4. 5 fr.
DE SUGNY. — Marseille sous le Gouv. de la Défense nat. In-4. 10 fr.
DE SUGNY. — Lyon sous le Gouv. de la Défense nat. In-4. 7 fr.
DARU. — La politique du Gouv. de la Défense nat. à Paris. In-4. 15 fr
CHAPER. — Le Gouv. de la Défense à Paris au point de vue militaire. In-4. 15 fr.
CHAPER. — Procès-verbaux des séances du Gouv. de la Défense nat. In-4. 5 fr.
BOREAU-LAJANADIE. — L'emprunt Morgan. In-4. 4 fr. 50
DE LA BORDERIE. — Le camp de Conlie et l'armée de Bretagne. In-4. 10 fr.
DE LA SICOTIÈRE. — L'affaire de Dreux. In-4. 2 fr. 50
DE LA SICOTIÈRE. — L'Algérie sous le Gouvernement de la Défense nationale. 2 vol. in-4. 22 fr.
DE RAINNEVILLE. Actes diplomatiques du Gouv. de la Défense nat. 1 vol. in-4. 3 fr. 50
LALLIÉ. Les postes et les télégraphes pendant la guerre. 1 vol. in-4. 1 fr. 50
DELSOL. La ligne du Sud-Ouest. 1 vol. in-4. 1 fr. 50
PERROT. Le Gouvernement de la Défense nationale en province. 2 vol. in-4. 25 fr.
BOREAU-LAJANADIE. Rapport sur les actes de la Délégation du Gouvernement de la Défense nationale à Tours et à Bordeaux. 1 vol. in 4. 5 fr.
Dépêches télégraphiques officielles. 2 vol. in-4. 25 fr.
Procès-verbaux de la Commune. 1 vol. in-4. 5 fr.
Table générale et analytique des dépositions des témoins. 1 vol. in-4. 3 fr. 50

LES ACTES DU GOUVERNEMENT

DE LA

DÉFENSE NATIONALE

(DU 4 SEPTEMBRE 1870 AU 8 FÉVRIER 1871)

ENQUÊTE PARLEMENTAIRE FAITE PAR L'ASSEMBLÉE NATIONALE
RAPPORTS DE LA COMMISSION ET DES SOUS-COMMISSIONS
TÉLÉGRAMMES
PIÈCES DIVERSES — DÉPOSITIONS DES TÉMOINS — PIÈCES JUSTIFICATIVES
TABLES ANALYTIQUE, GÉNÉRALE ET NOMINATIVE

7 forts volumes in-4. — Chaque volume séparément 16 fr.
L'ouvrage complet en 7 volumes : 112 fr.

Cette édition populaire réunit, en sept volumes avec une Table analytique par volume, tous les documents distribués à l'Assemblée nationale. — Une Table générale et nominative termine le 7e volume.

ENQUÊTE PARLEMENTAIRE

SUR

L'INSURRECTION DU 18 MARS

1° RAPPORTS. — 2° DÉPOSITIONS de MM. Thiers, maréchal Mac-Mahon, général Trochu, J. Favre, Ernest Picard, J. Ferry, général Le Flô, général Vinoy, colonel Lambert, colonel Gaillard, général Appert, Floquet, général Cremer, amiral Saisset, Schœlcher, amiral Pothuau, colonel Langlois, etc. — 3° PIÈCES JUSTIFICATIVES.

1 in-4°. — Prix : 16 fr.

XLVIII. — **E. Zevort**. Histoire de Louis-Philippe.
XLIX. — **Geikie**. Géographie physique, traduit de l'anglais par H. Gravez.
L. — **Zaborowski**. L'origine du langage.
LI. — **H. Blerzy**. Les colonies anglaises.
LII. — **A. Lévy**. Histoire de l'air.

BIBLIOTHÈQUE UTILE

LISTE DES OUVRAGES PAR ORDRE DE MATIÈRES

I. — HISTOIRE DE FRANCE

Buchez. Les Mérovingiens.
Buchez. Les Carlovingiens.
J. Bastide. Luttes religieuses des premiers siècles.
J. Bastide. Les Guerres de la Réforme.
F. Morin. La France au Moyen Age.
Fréd. Lock. Jeanne d'Arc.
Eug. Pelletan. Décadence de la monarchie française.
Carnot. La Révolution française, 2 vol.
Fréd. Lock. Histoire de la Restauration.
Alf. Donneaud. Histoire de la marine française.
E. Zevort. Histoire de Louis-Philippe.

II. — PAYS ÉTRANGERS.

E. Raymond. L'Espagne et le Portugal.
L. Collas. Histoire de l'empire ottoman.
L. Combes. La Grèce ancienne.
A. Ott. L'Asie occidentale et l'Egypte.
A. Ott. L'Inde et la Chine.
Ch. Rolland. Histoire de la maison d'Autriche.
Eug. Despois. Les Révolutions d'Angleterre.
H. Blerzy. Les colonies anglaises.

III. — PHILOSOPHIE.

Enfantin. La Vie éternelle.
Eug. Noël. Voltaire et Rousseau.
Léon Brothier. Histoire populaire de la philosophie.
Victor Meunier. La Philosophie zoologique.
Zaborowski. L'origine du langage.

IV. — DROIT.

Morin. La Loi civile en France.
G. Jourdan. La Justice criminelle en France.

V. — SCIENCES.

Benj. Gastineau. Le Génie de la science.
Zurcher et **Margollé**. Télescope et Microscope.
Zurcher. Les Phénomènes de l'atmosphère.
Morand. Introduction à l'étude des sciences physiques.
Cruveilhier. Hygiène générale.
Brothier. Causeries sur la mécanique.
Brothier. Histoire de la terre.
Sanson. Principaux faits de la chimie.
Turck. Médecine populaire.

Catalan. Notions d'astronomie (avec figures).
E. Margollé. Les Phénomènes de la mer.
Ch. Richard. Origines et Fins des mondes.
Zaborowski. L'Homme préhistorique.
H. Blerzy. Torrents, Fleuves et Canaux de la France.
P. Secchi, Wolf et Briot. Le Soleil, les Étoiles et les Comètes (avec figures).
Em. Ferrière. Le Darwinisme.
Boillot. Les Entretiens de Fontenelle sur la pluralité des mondes.
Geikie. Géographie physique (avec figures).
A. Lévy. Histoire de l'air (avec figures).

VI. — ENSEIGNEMENT. — ÉCONOMIE POLITIQUE. — ARTS.

Corbon. L'Enseignement professionnel.
Cristal. Les Délassements du travail.
H. Leneveux. Le Budget du foyer.
H. Leneveux. Paris Municipal.
Laurent Pichat. L'Art et les Artistes en France.
Stanley Jevons. L'Economie politique.

BIBLIOTHÈQUE POPULAIRE

BARNI (Jules). **Napoléon Ier**. 1 vol. in-18. 1 fr.
BARNI (Jules). **Manuel républicain**. 1 vol. in-18. 1 fr.
MARAIS (Aug.). **Garibaldi et l'armée des Vosges**. 1 vol. in-18. 1 fr. 50
FRIBOURG (E.). **Le paupérisme parisien**, ses progrès depuis vingt-cinq ans. 1 fr. 25
LOURDAU (E.). **Le sénat et la magistrature** dans la démocratie. 1 vol. in-18 (1878). 3 fr. 50

ÉTUDES CONTEMPORAINES

BOUILLET (Ad.). **Les bourgeois gentilshommes. — L'armée d'Henri V**. 1 vol. in-18. 3 fr. 50
BOUILLET (Ad.). **Les bourgeois gentilshommes. — L'armée d'Henri V**. Types nouveaux et inédits. 1 vol. in-18. 2 fr. 50
BOUILLET (Ad.). **Les Bourgeois gentilshommes. — L'armée d'Henri V**. L'arrière-ban de l'ordre moral. 1 vol. in-18. 3 fr. 50
VALMONT (V.). **L'espion prussien**, roman anglais, traduit par M. J. Dubrisay. 1 vol. in-18. 3 fr. 50
BOURLOTON (Edg.) et ROBERT (Edmond). **La Commune et ses idées à travers l'histoire**. 1 vol. in-18. 3 fr. 50
CHASSERIAU (Jean). **Du principe autoritaire et du principe rationnel**. 1873. 1 vol. in-18. 3 fr. 50
NAQUET (Alfred). **La République radicale**. 1 vol. in-18. 3 fr. 50
ROBERT (Edmond). **Les domestiques** 1 vol. in-18 (1875). 2 fr. 50
LOURDAU. **Le sénat et la magistrature dans la démocratie française**. 1 vol. in-18 (1879). 3 fr. 50

REVUE
Politique et Littéraire
(Revue des cours littéraires, 2e série.)

REVUE
Scientifique
(Revue des cours scientifiques, 2e série.)

Directeurs : MM. Eug. YUNG et Ém. ALGLAVE

La septième année de la **Revue des Cours littéraires** et de la **Revue des Cours scientifiques**, terminée à la fin de juin 1871, clôt la première série de cette publication.

La deuxième série a commencé le 1er juillet 1871, et depuis cette époque chacune des années de la collection commence à cette date. Des modifications importantes ont été introduites dans ces deux publications.

REVUE POLITIQUE ET LITTÉRAIRE

La *Revue politique* continue à donner une place aussi large à la littérature, à l'histoire, à la philosophie, etc., mais elle a agrandi son cadre, afin de pouvoir aborder en même temps la politique et les questions sociales. En conséquence, elle a augmenté de moitié le nombre des colonnes de chaque numéro (48 colonnes au lieu de 32).

Chacun des numéros, paraissant le samedi, contient régulièrement :

Une *Semaine politique* et une *Causerie politique*, où sont appréciés, à un point de vue plus général que ne peuvent le faire les journaux quotidiens, les faits qui se produisent dans la politique intérieure de la France, discussions de l'Assemblée, etc.

Une *Causerie littéraire* où sont annoncés, analysés et jugés les ouvrages récemment parus : livres, brochures, pièces de théâtre importantes, etc.

Tous les mois la *Revue politique* publie un *Bulletin géographique* qui expose les découvertes les plus récentes et apprécie les ouvrages géographiques nouveaux de la France et de l'étranger. Nous n'avons pas besoin d'insister sur l'importance extrême qu'a prise la géographie depuis que les Allemands en ont fait un instrument de conquête et de domination.

De temps en temps une *Revue diplomatique* explique, au point de vue français, les événements importants survenus dans les autres pays.

On accusait avec raison les Français de ne pas observer avec assez d'attention ce qui se passe à l'étranger. La *Revue* remédie à ce défaut. Elle analyse et traduit les livres, articles, discours ou conférences qui out pour auteurs les hommes les plus éminents des divers pays.

Comme au temps où ce recueil s'appelait *la Revue des cours littéraires* (1864-1870), il continue à publier les principales leçons du Collége de France, de la Sorbonne et des Facultés des départements.

Les ouvrages importants sont analysés, avec citations et extraits, dès le lendemain de leur apparition. En outre, la *Revue politique* publie des articles spéciaux sur toute question que recommandent à l'attention des lecteurs, soit un intérêt public, soit des recherches nouvelles.

Parmi les collaborateurs nous citerons :

Articles politiques. — MM. de Pressensé, Ch. Bigot, Anat. Dunoyer, Anatole Leroy-Beaulieu, Clamageran.

Diplomatie et pays étrangers. — MM. Van den Berg, Albert Sorel, Reynald, Léo Quesnel, Louis Leger, Jezierski.

Philosophie. — MM. Janet, Caro, Ch. Lévêque, Véra, Th. Ribot, E. Boutroux, Nolen, Huxley.

Morale. — MM. Ad. Franck, Laboulaye, Legouvé, Bluntschli.

Philologie et archéologie. — MM. Max Müller, Eugène Benoist, L. Havet, E. Ritter, Maspéro, George Smith.

Littérature ancienne. — MM. Egger, Havet, George Perrot, Gaston Boissier, Geffroy.

Littérature française. — MM. Ch. Nisard, Lenient, Édouard Fournier, Bersier, Gidel, Jules Claretie, Paul Albert.

Littérature étrangère. — MM. Mézières, Büchner, P. Stapfer.

Histoire. — MM. Alf. Maury, Littré, Alf. Rambaud, G. Monod.

Géographie, *Economie politique.* — MM. Levasseur, Himly, Vidal-Lablache, Gaidoz, Alglave.

Instruction publique. — Madame C. Coignet, MM. Buisson, Em. Beaussire.

Beaux-arts. — MM. Gebhart, Justi, Schnaase, Vischer, Ch. Bigot.

Critique littéraire. — MM. Maxime Gaucher, Paul Albert.

Notes et impressions. — MM. Louis Ulbach et Clément Caraguel.

Ainsi la *Revue politique* embrasse tous les sujets. Elle consacre à chacun une place proportionnée à son importance. Elle est, pour ainsi dire, une image vivante, animée et fidèle de tout le mouvement contemporain.

REVUE SCIENTIFIQUE

Mettre la science à la portée de tous les gens éclairés sans l'abaisser ni la fausser, et, pour cela, exposer les grandes découvertes et les grandes théories scientifiques par leurs auteurs mêmes ;

Suivre le mouvement des idées philosophiques dans le monde savant de tous les pays.

Tel est le double but que la *Revue scientifique* poursuit depuis dix ans avec un succès qui l'a placée au premier rang des publications scientifiques d'Europe et d'Amérique.

Pour réaliser ce programme, elle devait s'adresser d'abord aux Facultés françaises et aux Universités étrangères qui comptent dans leur sein presque tous les hommes de science éminents. Mais, depuis deux années déjà, elle a élargi son cadre afin d'y faire entrer de nouvelles matières.

En laissant toujours la première place à l'enseignement supérieur proprement dit, la *Revue scientifique* ne se restreint plus désormais aux leçons et aux conférences. Elle poursuit tous les développements de la science sur le terrain économique, industriel, militaire et politique.

Elle publie les principales leçons faites au Collége de France, au Muséum d'histoire naturelle de Paris, à la Sorbonne, à l'Institution royale de Londres, dans les Facultés de France, les universités d'Allemagne, d'Angleterre, d'Italie, de Suisse, d'Amérique, et les institutions libres de tous les pays.

Elle analyse les travaux des Sociétés savantes d'Europe et d'Amérique, des Académies des sciences de Paris, Vienne, Berlin, Munich, etc., des Sociétés royales de Londres et d'Édimbourg, des Sociétés d'anthropologie, de géographie, de chimie, de botanique, de géologie, d'astronomie, de médecine, etc.

Elle expose les travaux des grands congrès scientifiques, les Associations *française, britannique* et *américaine*, le Congrès des naturalistes allemands, la Société helvétique des sciences naturelles, les congrès internationaux d'anthropologie préhistorique, etc.

Enfin, elle publie des articles sur les grandes questions de philosophie naturelle, les rapports de la science avec la politique, l'industrie et l'économie sociale, l'organisation scientifique des divers pays, les sciences économiques et militaires, etc.

Parmi les collaborateurs nous citerons :

Astronomie, météorologie. — MM. Faye, Balfour-Stewart, Janssen, Normann Lockyer, Vogel, Laussedat, Thomson, Rayet, Briot, A. Herschel, etc.

Physique. — MM. Helmholtz, Tyndall, Desains, Mascart, Carpenter, Gladstone, Fernet, Bertin.

Chimie. — MM. Wurtz, Berthelot, H. Sainte-Claire Deville, Pasteur, Grimaux, Jungfleisch, Odling, Dumas, Troost, Peligot, Cahours, Friedel, Frankland.

Géologie. — MM. Hébert, Bleicher, Fouqué, Gaudry, Ramsay, Sterry-Hunt, Contejean, Zittel, Wallace, Lory, Lyell, Daubrée.

Zoologie. — MM. Agassiz, Darwin, Haeckel, Milne Edwards, Perrier, P. Bert, Van Beneden, Lacaze-Duthiers, Giard, A. Moreau, E. Blanchard.

Anthropologie. — MM. Broca, de Quatrefages, Darwin, de Mortillet, Virchow, Lubbock, K. Vogt.

Botanique. — MM. Baillon, Cornu, Faivre, Spring, Chatin, Van Tieghem, Duchartre.

Physiologie, anatomie. — MM. Chauveau, Charcot, Moleschott, Onimus, Ritter, Rosenthal, Wundt, Pouchet, Ch. Robin, Vulpian, Virchow, P. Bert, du Bois-Reymond, Helmholtz, Marey, Brücke.

Médecine. — MM. Chauffard, Chauveau, Cornil, Gubler, Le Fort, Verneuil, Broca, Liebreich, Lasègue, G. Sée, Bouley, Giraud-Teulon, Bouchardat, Lépine.

Sciences militaires. — MM. Laussedat, Le Fort, Abel, Jervois, Morin, Noble, Reed, Usquin, X***.

Philosophie scientifique. — MM. Alglave, Bagehot, Carpenter, Hartmann, Herbert Spencer, Lubbock, Tyndall, Gavarret, Ludwig, Ribot.

Prix d'abonnement :

Une seule Revue séparément	Six mois.	Un an.	Les deux Revues ensemble	Six mois.	Un an.
Paris	12f	20f	Paris	20f	36
Départements.	15	25	Départements.	25	42
Étranger. . . .	18	30	Étranger. . . .	30	50

L'abonnement part du 1er juillet, du 1er octobre, du 1er janvier et du 1er avril de chaque année.

Chaque volume de la première série se vend : broché. . . . . . 15 fr.
relié. . . . . 20 fr.
Chaque année de la 2e série, formant 2 vol., se vend : broché. . 20 fr.
relié. . . . 25 fr.

Port des volumes à la charge du destinataire.

Prix de la collection de la première série :

Prix de la collection complète de la *Revue des cours littéraires* ou de la *Revue des cours scientifiques* (1864-1870), 7 vol. in-4. 105 fr.

Prix de la collection complète des deux *Revues* prises en même temps, 14 vol. in-4. . . . . 182 fr.

Prix de la collection complète des deux séries :

Revue des cours littéraires et *Revue politique et littéraire*, ou *Revue des cours scientifiques* et *Revue scientifique* (décembre 1863 — janvier 1879), 22 vol. in-4. . . . . 255 fr.

La *Revue des cours littéraires* et la *Revue politique et littéraire*, avec la *Revue des cours scientifiques* et la *Revue scientifique*, 44 volumes in-4 . . . . 452 fr.

REVUE PHILOSOPHIQUE

DE LA FRANCE ET DE L'ETRANGER

Paraissant tous les mois

DIRIGÉE

Par TH. RIBOT

Agrégé de philosophie, Docteur ès lettres

(*4e année*, 1879.)

La REVUE PHILOSOPHIQUE paraît tous les mois, depuis le 1er janvier 1876, par livraisons de 6 à 7 feuilles grand in-8, et forme ainsi à la fin de chaque année deux forts volumes d'environ 680 pages chacun.

CHAQUE NUMÉRO DE LA *REVUE* CONTIENT :

1° Plusieurs articles de fond; 2° des analyses et comptes rendus des nouveaux ouvrages philosophiques français et étrangers; 3° un compte rendu aussi complet que possible des *publications périodiques* de l'étranger pour tout ce qui concerne la philosophie; 4° des notes, documents, observations, pouvant servir de matériaux ou donner lieu à des vues nouvelles.

Prix d'abonnement :

Un an, pour Paris	30 fr.
— pour les départements et l'étranger	33 fr.
La livraison	3 fr.

REVUE HISTORIQUE

Paraissant tous les deux mois

DIRIGÉE

Par MM. GABRIEL MONOD et GUSTAVE FAGNIEZ

(*4e année*, 1879.)

La REVUE HISTORIQUE paraît tous les deux mois, depuis le 1er janvier 1876, par livraisons grand in-8 de 15 à 16 feuilles, de manière à former à la fin de l'année trois beaux volumes de 500 pages chacun.

CHAQUE LIVRAISON CONTIENT :

I. Plusieurs *articles de fond*, comprenant chacun, s'il est possible, un travail complet. II. Des *Mélanges et Variétés*, composés de documents inédits d'une étendue restreinte et de courtes notices sur des points d'histoire curieux ou mal connus. III. Un *Bulletin historique* de la France et de l'étranger, fournissant des renseignements aussi complets que possible sur tout ce qui touche aux études historiques. IV. Une *analyse des publications périodiques* de la France et de l'étranger, au point de vue des études historiques. V. Des *Comptes rendus critiques* des livres d'histoire nouveaux.

Prix d'abonnement :

Un an, pour Paris	30 fr.
— pour les départements et l'étranger	33 fr.
La livraison	6 fr.

TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS

13751. — PARIS. — IMPRIMERIE E. MARTINET, RUE MIGNON, 2





